



# **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

## **FACULTAD DE CIENCIAS**

### **ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA**

#### **CARRERA BIOFÍSICA**

## **“POSIBLE APLICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO PARA LA REMOCIÓN DE PLOMO (Pb): APLICANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)”**

Tesis de grado previo a la obtención del título de:

### **BIOFÍSICO**

**AUTOR:** DIEGO BLADIMIR HARO FERNÁNDEZ

**TUTOR:** ING. PEDRO FERNANDO ESCUDERO VILLA

Riobamba-Ecuador

2015

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA**

El Tribunal de tesis certifica que el trabajo de investigación: **“POSIBLE APLICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO PARA LA REMOCIÓN DE PLOMO (Pb): MEDIANTE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)”** de responsabilidad del Señor Diego Bladimir Haro Fernández, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Tesis, quedando autorizada su presentación.

**NOMBRE**

**FIRMA**

**FECHA**

Ing. Pedro Escudero Villa.

**DIRECTOR DE TESIS**

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Dra. Jenny Orbe Ordoñez.

**MIEMBRO DE TRIBUNAL**

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**NOTA DE LA TESIS ESCRITA**

\_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTO**

Agradezco a la ESPOCH y en especial a la escuela de Física y Matemática por haberme dado los conocimientos bases para realizar esta investigación, de igual manera al Biof. Cristian Vacacela mi asesor de tesis por dirigir este trabajo, a Emilio Robalino amigo y compañero en esta labor, a Pedro Escudero y Jenny Orbe mis tutores de tesis por sus sabios consejos, Arquímedes Haro y Talía Téne muy importantes colaboradores.

*Diego*

## **DEDICATORIA**

Dedico a Dios ser supremo por su ayuda en mi vida. Con inmenso cariño y mucho amor le dedico este trabajo a Sonia mi madre ejemplo de virtud y sacrificio. A mis familiares por su comprensión y ayuda para que este gran meta se convierta en realidad.

*Diego*

“Yo Diego Bladimir Haro Fernández declaro que soy el autor del presente trabajo de tesis el cual fue elaborado por mi persona bajo la dirección del Director de tesis Ing. Pedro Escudero, Co-director de Tesis Dra. Jhenny Orbe y Asesor externo Biof. Cristian Vacacela Gómez, haciéndome responsable de las ideas y metodologías expuestas en esta Tesis, y el patrimonio intelectual de la Tesis de Grado pertenecen a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo”

Diego Bladimir Haro Fernández

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

<b>Å</b>	Angstroms
<b>C</b>	Carbono
<b>DFT</b>	Teoría del Funcional de la Densidad ( <i>Density Functional Theory</i> ).
<b>DOS</b>	Densidad de estados ( <i>Density of states</i> )
<b>DZP</b>	Doble Z con Polarización
<b>GP</b>	Grafeno Puro
<b>GO</b>	Óxido de Grafeno ( <i>Graphene oxide</i> )
<b>GQM</b>	Grafeno Químicamente Modificado
<b>LDA</b>	Funcional Aproximación de Densidad Local
<b>PBE</b>	Funcional Perdew-Burke-Erzenhof
<b>PW91</b>	Funcional Perdew-Wang 91
<b>Pb</b>	Plomo elemental
<b>SIESTA</b>	Iniciativa Española para Simulaciones Electrónicas con miles de Átomos ( <i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i> )

## INDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	ix
ABSTRACT.....	x
INTRODUCCIÓN .....	1

### CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO .....	5
1.1. Metales Pesados .....	5
1.1.1. <i>Plomo y su toxicidad</i> .....	5
1.1.2. <i>Métodos para descontaminación de plomo</i> .....	5
1.2. Grafeno y óxido de grafeno .....	6
1.2.1. <i>Grafeno</i> .....	6
1.2.1.1. <i>Propiedades</i> .....	7
1.2.1.2. <i>Síntesis de grafeno</i> .....	8
1.2.2. <i>Óxido de grafeno</i> .....	8
1.2.2.1. <i>Propiedades</i> .....	10
1.2.2.2. <i>Síntesis de óxido de grafeno</i> .....	10
1.3. Métodos Teóricos-Computacionales.....	10
1.3.1. <i>Mecánica Molecular</i> .....	11
1.3.2. <i>Métodos de Estructura Electrónica</i> .....	11
1.4. Teoría del Funcional de Densidad .....	12
1.4.1. <i>La Ecuación de Schrödinger</i> .....	12
1.4.2. <i>Teoremas de Honhenberg y Kohn</i> .....	13
1.4.2.1. <i>Primer Teorema de Honhenberg y Kohn</i> .....	13
1.4.2.2. <i>Segundo Teorema de Hohenberg y Konh</i> .....	14
1.4.3. <i>Ecuaciones de Kohn-Sham</i> .....	14
1.4.4. <i>Aproximaciones para el Funcional de Correlación e Intercambio</i> .....	15
1.4.4.1. <i>Aproximación de Densidad Local</i> .....	17
1.4.4.2. <i>Aproximación de Gradiente Generalizado</i> .....	17
1.4.5. <i>Conceptos fundamentales para aplicar la teoría del funcional de densidad</i> .....	18
1.4.5.1. <i>Conjunto de Bases (Basis set)</i> .....	18
1.4.5.2. <i>Pseudopotenciales</i> .....	18
1.4.5.3. <i>Optimización Geométrica</i> .....	18
1.4.5.4. <i>Paquetes computacionales que utilizan la Teoría del Funcional de Densidad</i> .....	18
1.5. Energía de interacción y longitud de enlace covalente .....	19

## **CAPITULO II**

<b>2.</b>	<b>MARCO METODOLÓGICO.....</b>	<b>20</b>
2.1.	Elección de la celda unitaria para el grafeno y óxido de grafeno .....	20
2.2.	Funcionalización del óxido de grafeno .....	21
2.3.	Cálculos de Estructura Electrónica .....	27
2.4.	Cálculo de la energía de interacción .....	28
2.5.	Análisis de la longitud de enlace carbono-carbono en el óxido de grafeno .....	28
2.6.	Selección de las estructuras más estables .....	28
2.7.	Optimización geométrica de los modelos más estables con el plomo.....	29
2.8.	Cálculo de la longitud de enlace carbono-plomo .....	30

## **CAPÍTULO III**

<b>3.</b>	<b>MARCO DE RESULTADOS, DISCUSIÓN Y ANALISIS DE RESULTADOS .</b>	<b>31</b>
3.1.	Optimización Geométrica del grafeno y el óxido de grafeno. ....	31
3.1.1.	<i>Estructuras optimizadas</i> .....	31
3.1.2.	<i>Dinámica de la optimización geométrica</i> .....	36
3.1.3.	<i>Energía del estado fundamental de las estructuras optimizadas</i> .....	39
3.2.	Energía de formación.....	40
3.3.	Longitud de enlace carbono-carbono en el óxido de grafeno .....	41
3.4.	Elección de las estructuras para la interacción con plomo.....	45
3.5.	Optimización geométrica del óxido de grafeno con plomo .....	46
3.6.	Longitud de enlace carbono-plomo .....	51
	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>54</b>
	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>55</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	
	<b>ANEXOS</b>	



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-1.-</b>	Estructuras de grafeno (a) grafito, (b) grafeno, (c) fullereno y (d) nanotubo.....	7
<b>Figura 2-1.-</b>	Diferentes modelos propuestos para el GO.....	9
<b>Figura 3-1.-</b>	Proceso de obtención del óxido de grafeno.....	10
<b>Figura 4-1.-</b>	Clasificación de Perdrew de los funcionales de DFT usando la escalera de Jacob. .....	16
<b>Figura 1-2.-</b>	(a) Selección de la celda unitaria, (b) Celda unitaria de GP, (c), celda unitaria de GO.....	20
<b>Figura 2-2.-</b>	(a) Grupo funcional epóxido enlazado a dos átomos de carbono (C-O-C), (b) Grupo funcional hidroxil enlazado a un átomo de carbono (C-OH).....	21
<b>Figura 3-2.-</b>	GO 25% de cobertura con grupos hidroxil.....	22
<b>Figura 4-2.-</b>	GO 50% de cobertura con grupos hidroxil.....	22
<b>Figura 5-2.-</b>	GO 75% de cobertura con grupos hidroxil.....	23
<b>Figura 6-2.-</b>	GO 100% de cobertura con grupos hidroxil.....	23
<b>Figura 7-2.-</b>	GO 25% de cobertura con grupos epóxido.....	24
<b>Figura 8-2.-</b>	GO 50% de cobertura con grupos epóxido.....	24
<b>Figura 9-2.-</b>	GO 75% de cobertura con grupos epóxido.....	24
<b>Figura 10-2.-</b>	GO 100% de cobertura con grupos epóxido.....	25
<b>Figura 11-2.-</b>	GO 37.5% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.....	25
<b>Figura 12-2.-</b>	GO 50% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.....	26
<b>Figura 13-2.-</b>	GO 75% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.....	26
<b>Figura 14-2.-</b>	GO 100% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.....	26
<b>Figura 15-2.-</b>	Ejemplo de la interacción de una estructura de GO con Pb elemental a diferentes distancias; (a) a dos Å en el eje z positivo, (b) en el centro de la estructura y (c) a dos Å en el eje z negativo.....	29
<b>Figura 1-3.-</b>	Celda unitaria de grafeno optimizada.....	31
<b>Figura 2-3.-</b>	GO 25% de cobertura con grupos hidroxil.....	32
<b>Figura 3-3.-</b>	GO 50% de cobertura con grupos hidroxil.....	32
<b>Figura 4-3.-</b>	GO 75% de cobertura con grupos hidroxil.....	33
<b>Figura 5-3.-</b>	GO 100% de cobertura con grupos hidroxil.....	33
<b>Figura 6-3.-</b>	GO 25% de cobertura con grupos epóxido.....	34
<b>Figura 7-3.-</b>	GO 50% de cobertura con grupos epóxido.....	34
<b>Figura 8-3.-</b>	GO 75% de cobertura con grupos epóxido.....	34
<b>Figura 9-3.-</b>	GO 100% de cobertura con grupos epóxido.....	35

<b>Figura 10-3.-</b>	GO 37.5% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.....	35
<b>Figura 11-3.-</b>	GO 50% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.....	35
<b>Figura 12-3.-</b>	GO 75% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.....	36
<b>Figura 12-3.-</b>	GO 100% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.....	36
<b>Figura 14-3.-</b>	Dinámica de la optimización geométrica para el grafeno.....	37
<b>Figura 15-3.-</b>	Dinámica de la optimización geométrica para el GO con grupos funcionales hidroxil con una cobertura de: a) 25% b) 50% c) 75% d 100%.....	37
<b>Figura 16-3.-</b>	Dinámica de optimización para el GO con grupos funcionales epóxido con una cobertura de: a) 25% b) 50% c) 75% d 100%.....	38
<b>Figura 17-3.-</b>	Dinámica de optimización para el GO con grupos funcionales hidroxil-epóxido con una cobertura de: a) 37.5% b) 50% c) 75% d) 100%.....	38
<b>Figura 18-3.-</b>	Energía del estado fundamental o basal vs la cobertura con grupos funcionales (PBE).....	40
<b>Figura 19-3.-</b>	Energía de formación del GO vs la cobertura con grupos funcionales (PBE)...	41
<b>Figura 20-3.-</b>	Distribución de la diferencia de longitud de enlaces C-C del óxido de grafeno funcionalizado al 25% y al 37.5%.....	42
<b>Figura 21-3.-</b>	Distribución de la diferencia de longitud de enlaces C-C del óxido de grafeno funcionalizado al 50%.....	42
<b>Figura 22-3.-</b>	Distribución de la diferencia de longitud de enlaces C-C del óxido de grafeno oxidado funcionalizado al 75%.....	43
<b>Figura 23-3.-</b>	Distribución de la diferencia de longitud de enlaces C-C del óxido de grafeno funcionalizado al 100%.....	44
<b>Figura 24-3.-</b>	Promedio de las distancias de enlace C-C en el GO vs la cobertura con grupos funcionales (PBE). Además la línea entrecortada muestra una tendencia que se esperaría al aumentar la cobertura.....	45
<b>Figura 25-3.-</b>	Optimización geométrica del GO con grupos funcionales hidroxil al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.....	46
<b>Figura 26-3.-</b>	Optimización geométrica del GO con grupos funcionales epóxido al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.....	47
<b>Figura 27-3.-</b>	Optimización geométrica del GO con grupos funcionales hidroxil-epóxido al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.....	48
<b>Figura 28-3.-</b>	Optimización geométrica del GO con grupos funcionales hidroxil al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.....	50

<b>Figura 29-3.-</b>	Optimización geométrica del GO con grupos funcionales epóxido al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.....	50
<b>Figura 30-3:</b>	Optimización geométrica del GO con grupos funcionales hidroxil-epóxido al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.....	51
<b>Figura 31-3.-</b>	Distancia carbono-plomo para el GO con grupos hidroxil al 100% de cobertura (línea verde=Distancia teórica de referencia).....	52
<b>Figura 32-3.-</b>	Distancia carbono-plomo para el GO con grupos epóxido al 100% de cobertura (línea verde=Distancia teórica de referencia).....	52
<b>Figura 33-3.-</b>	Distancia carbono-plomo para el GO con grupos hidroxil-epóxido al 100% de cobertura (línea verde=Distancia teórica de referencia).....	53

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1-3:</b>	Resultados de la optimización geométrica GO/Pb.....	49
-------------------	---	----

## **ÍNDICE DE ANEXOS**

- ANEXO A:** SOFTWARE SIESTA; CONCEPTOS IMPORTANTES
- ANEXO B:** ARCHIVO DE ENTRADA CON LOS PARAMETROS UTILIZADOS
- ANEXO C:** EJEMPLO ARCHIVO DE SALIDA, INTERACCIÓN CON PLOMO
- ANEXO D:** DENSIDAD DE ESTADOS
- ANEXO E:** RESULTADOS DE CALCULOS DE LDA
- ANEXO F:** TABLA DE DISTANCIAS DEL PLOMO AL OXÍGENO Y HIDRÓGENO
- ANEXO.G:** TRABAJO ACEPTADO Y PRESENTADO EN: 12th INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOSCIENCES AND NANOTECHNOLOGY (NN15)- TESALONICA GRECIA, JULY-2015. EN EL QUE SE MUESTRA PARTE DE LOS RESULTADOS QUE SE PRESENTAN EN ESTA TESIS DE GRADO

## RESUMEN

Se investigó la posible aplicación del óxido de grafeno para la remoción de plomo (Pb) mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en la Escuela de Física y Matemática de la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Se eligió una celda unitaria de ocho átomos de carbono para el grafeno y óxido de grafeno, sobre la cual progresivamente se añadieron grupos funcionales hidroxil y epóxido. Para los cálculos de estructura electrónica se usó la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) la cual esta implementada en el software SIESTA usando la Aproximación de Gradiente Generalizado con el funcional Perdrew-Burke-Ernzerhof (PBE). Para estudiar el proceso de adsorción del plomo con las estructuras más estables de óxido de grafeno se realizaron cálculos de estructura electrónica y se hizo un análisis de las distancias de interacción obtenidas. De acuerdo al análisis de las distancias resultantes entre óxido de grafeno y plomo se obtuvo que el óxido de grafeno con grupos hidroxil (100%) y el óxido de grafeno con grupos hidroxil-epóxido (100%) presentaron un 75% enlaces de tipo covalente y un 25% de interacciones de tipo Van der Waals, de manera que el plomo se encuentra fuertemente unido al óxido de grafeno lo cual dificulta la restauración de las estructuras originales para seguir descontaminando, para el óxido de grafeno con grupos epóxido (100%) se demostró que el 100% de enlaces poseen una interacción de Van der Waals, lo que permite a la estructura ser restaurada más fácilmente para volver a descontaminar. Se concluyó que el óxido de grafeno tiene la capacidad de absorber plomo en su estructura mediante interacciones de tipo covalente y de Van der Waals. Se recomienda que se continúe con la investigación en el área de nanociencia y nanotecnología y además para futuros estudios pueden ser usados otros metales pesados o biomoléculas para entender el proceso de adsorción en el óxido de grafeno.

**PALABRAS CLAVE:** <ÓXIDO DE GRAFENO>, <PLOMO>, <TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD [DFT]>, <SOFTWARE [SIESTA]>, <APROXIMACIÓN DE GRADIENTE GENERALIZADO [GGA]>, <PERDREW-BURKE-ERNZERHOF [PBE]>, <ADSORCIÓN>.

## ABSTRACT

The potential application of graphene oxide for the removal of lead (Pb) was investigated using Density Functional Theory (DFT) at the School of Physics and Mathematics of the Science Faculty of Polytechnic School of Chimborazo. A unit cell of eight carbon atoms to graphene and graphene oxide was chosen on which progressively hydroxyl and epoxy functional groups were added. For the electronic structure calculations of Density Funcional Theory (DFT) which is implemented in the SIESTA software using generalized gradient approximation to the functional Perdrew-Burke-Erzenhof (PBE) it was used. To study the process of adsorption of lead with the most stable structures of graphene oxide electronic structure calculations were carried out and a analysis of interaction distances was obtained. According to the analysis of the resulting distances between graphene oxide and lead it was found with hydroxyl groups (100%) and graphene oxide with hydroxyl-epoxy groups (100%) had a 75% bounds covalent type and 25% of interactions of Van der Waals, so that the lead is strongly attached to graphene oxide which hinders the restoration of the original structure to be more easily restored to re-decontaminated. It was concluded that the graphene oxide has the ability to lead in their structure via covalent interaction type and Van der Waals. It is recommended to continue with research in the area of nanoscience and nanotechnology and also for future studies can be used other heavy metal or biomolecules to understand the process of adsorption on graphene oxide.

**KEYWORDS:** <GRAPHENE OXIDE>, <LEAD>, <DENSITY FUNCTIONAL THEORY [DFT]>, <SOFTWARE [SIESTA]>, <GENERALIZED GRADIENT APPROXIMATION [GGA]>, <PERDREW-BURKE-ERNZERHOF [PBE]>, <ADSORPTION>.

## INTRODUCCIÓN

El grafeno es una lámina bidimensional de átomos de carbono distribuidos en una estructura plana hexagonal en forma de un panal de abejas. Por mucho tiempo se pensó que este tipo de cristales bidimensionales eran termodinámicamente inestables. Sin embargo en 2004 se logró, por primera vez aislar una simple capa de grafeno lo cual provocó un gran interés en física y en la ciencia de materiales debido a sus exóticas propiedades electrónicas, ópticas y termodinámicas, así como su amplio rango de aplicaciones en diferentes áreas de conocimiento. Como consecuencia, el grafeno es uno de los materiales más estudiados a nivel teórico y experimental en la última década (ALLEN M. et. al., 2010, p.132) (LOH K.P. et. al., 2010, p.2277).

El método original de exfoliación mecánica para la producción de grafeno no puede ser aplicado a escala industrial y se ha optado por métodos alternativos para producirlo, uno de los más conocidos es la reducción del óxido de grafito dando como resultado óxido de grafeno con diferentes niveles de oxidación. Este método es actualmente el más utilizado para obtener grafeno a gran escala (ZHU Y., 2010, p.3906).

Mediante una reducción química o termal del óxido de grafito se puede obtener óxido de grafeno (GO), esta estructura pierde parte de las propiedades intrínsecas del grafeno, pero posee otras propiedades interesantes y, las aplicaciones no han sido del todo investigadas (MAO S. y otros, 2012). Estructuralmente se puede interpretar al óxido de grafeno como una capa de grafeno dopada con grupos hidroxil (-OH), grupos epóxido (-O-) entre otros, pero la disposición de estos grupos en el óxido de grafeno han sido objeto de numerosos debates en los últimos años, y se han propuesto varias estructuras teóricas (ALLEN M. et. al., 2010, p.132).

En el Departamento de Física y Matemática Aplicada de Japón en el año 2011 mediante la teoría del funcional de densidad (*Density functional theory, DFT*) se investigó el proceso de adsorción de los diferentes elementos químicos sobre el grafeno puro (NAKADA K. ISHII K., 2011, p.5), en cambio para el óxido de grafeno no tenemos una completa descripción del proceso de adsorción.

En 2011 el Instituto de Nanociencia e Ingeniería ubicado en Australia publicó resultados de una investigación experimental en la cual se hizo un revestimiento de óxido de grafito a las partículas de arena y se logró incrementar significativamente la retención de iones pesados como por ejemplo el plomo, este método puede generar tecnologías de bajo costo para la purificación de agua y alimentos con alto contenido en metales pesados (WEI G. et al., 2011, p.1821), en el mismo año la Academia China de Ciencias realizó un estudio teórico que prueba que la abundancia de



átomos de oxígeno en el óxido de grafeno aumenta su capacidad para adsorber metales pesados como el cadmio y cobalto, además el proceso de adsorción en la naturaleza resulta ser endotérmico y espontáneo (ZHAO G. et. al., 2011, p.1454). En el Centro de Investigación Micro-Nano Mecánico localizado en China en el año 2012 se demostró que es posible usar el óxido de grafeno como membrana selectiva para separar metales pesados y contaminantes orgánicos (SUN P. et.al., 2012, p.428), la Universidad Estatal de Montclair con sede en USA en este mismo año publicó resultados de un estudio experimental en el cual se utilizó óxido de grafeno para remover plomo Pb(II), logrando resultados satisfactorios y con la ventaja de luego reutilizar el compuesto de óxido de grafeno para seguir descontaminando (MADADRANG C. et.al., 2012, p.1186). En un artículo reciente publicado por la Universidad de la Calabria en 2015 se probó que el óxido de grafeno tiene la capacidad de descontaminar agua con colorantes (COELLO D. GÓMEZ C., 2015, p.38). Es decir que los compuestos de óxido de grafeno tienen un gran potencial para remover contaminantes de soluciones acuosas, es de especial interés para la realización de este trabajo la interacción con el plomo.

En los últimos años los avances de los sistemas computacionales han hecho posible las simulaciones de moléculas y nanoestructuras permitiendo comprender las interacciones que ocurren en estas. Los cálculos computacionales han logrado convertirse en una herramienta invaluable en la Física y Química especialmente cuando la experimentación no es posible realizarse por diversas razones (ALLEN, M., 2004, p.1).

A partir de lo anteriormente mencionado, el presente trabajo propone al óxido de grafeno como material adsorbente para la remoción de metales pesados (e.g., Pb) utilizando métodos computacionales a nivel de la teoría del funcional de la densidad (*DFT*) que viene implementado el paquete computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*).

## **Justificación**

El plomo es un sólido metálico de color gris o blanco-azulado cuyo número atómico es 82, es considerado como un ‘metal pesado’ ya que posee una alta densidad específica. Debido a su alta toxicidad puede contaminar el agua, aire y suelo en diversas magnitudes. En los seres humanos el plomo se distribuye hasta alcanzar el cerebro, el hígado, los riñones y los huesos, además se deposita en dientes y huesos, donde se va acumulando con el paso del tiempo. El envenenamiento por plomo ocurre cuando la persona ha sido expuesta a grandes o pequeñas cantidades de plomo por algún tiempo causando así daños temporales o permanentes (VOLESKY B. et.al., 1995, p.235).

Durante la última década el grafeno químicamente modificado (*GQM*) ha sido estudiado debido a que muchas de las propiedades del grafeno puro pueden ser modificadas a conveniencia. Una de las estructuras de GQM es el óxido de grafeno el cual es obtenido a través de la funcionalización química del óxido de grafito, este ha demostrado ser prometedor para el tratamiento de aguas contaminadas (DREYER D. et. al., 2010, pp.228, 229).

En nuestro país por el momento no es viable la parte experimental de nanosistemas, pero es necesario contribuir a la solución de la problemática del plomo (*Pb*) por medios teóricos o computacionales. En las últimas décadas este tipo de estudios han llegado a ser una herramienta invaluable para la Física y Química Computacional, principalmente debido a que esta ocupa una posición única entre el tradicional régimen teórico y los experimentos (LAMBERTI V. et. al., 2002, p.601). Tanto la modelación y simulación de nanosistemas permiten entender las propiedades de auto-ensamblaje de las moléculas en términos de su estructura y las interacciones nanoscópicas y microscópicas entre estas, esto permite obtener y descifrar información que no es asequible experimentalmente (ALLEN, M., 2004, p.2).

Con la información presentada anteriormente y a partir del hecho que los métodos tradicionales para la recuperación de metales pesados de afluentes son generalmente costosos o inadecuados porque incluyen precipitación química, filtración, reacción redox, tratamientos electroquímicos, ósmosis inversa, intercambio iónico, absorción y evaporación (VOLESKY B. et. al., 1995, p.236), se propone la investigación de un modelo teórico-computacional de las estructuras de óxido de grafeno, para determinar su capacidad descontaminadora de metales pesados el cual propone ser más amigable con el medio ambiente y mucho más económico que los métodos tradicionales.

Para llevar a cabo esta investigación se ha elegido el uso del software SIESTA que permite realizar cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular *ab initio* de moléculas y sólidos. Este programa está implementado de tal manera que el coste computacional escala linealmente con el número de átomos del sistema y, por tanto, es muy adecuado para la simulación de sistemas moleculares grandes (ARTACHO E. et. al., 2002, p.2745).

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL:**

Estudiar la posible aplicación del óxido de grafeno para la remoción de plomo (Pb): mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT).

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- 1.** Proponer la forma de las celdas unitarias de grafeno y óxido de grafeno en base a investigaciones afines.
- 2.** Obtener las estructuras de óxido de grafeno más estables mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) con la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) usando el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).
- 3.** Ensayar la interacción del Plomo con las estructuras más estables de óxido de grafeno.
- 4.** Deducir el proceso de anclaje del plomo en la estructura del óxido de grafeno.
- 5.** Exponer la estructura más adecuada del óxido de grafeno para la remoción de plomo.

## **CAPÍTULO I**

### **1. MARCO TEÓRICO**

#### **1.1. Metales Pesados**

La mayoría de los metales pesados (por ejemplo, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn) son comúnmente asociados con los problemas de contaminación y toxicidad, en particular cuando están presentes en forma soluble. Los metales pesados no pueden ser degradados en productos finales inocuos, tienden a acumularse en los organismos vivos. La Contaminación por metales pesados tóxicos no biodegradables se ha convertido en uno de los problemas ambientales más importantes en el mundo, especialmente en muchos países en desarrollo. Los problemas de contaminación de metales a menudo se exacerban porque los metales tienen la tendencia a ser transportados con sedimentos, son persistentes en el medio ambiente debido a la naturaleza no-biodegradable, y puede bioacumularse en la cadena alimentaria. Los efectos negativos no son observados cuando su concentración está bajo cierto valor. Sin embargo estos metales pesados pueden llegar a ser peligrosos cuando su concentración está por encima de cierto límite, además sus consecuencias pueden ser mortales cuando su concentración está por encima de un nivel letal (VOLESKY B. et. al., 1995, p.237).

##### ***1.1.1. Plomo y su toxicidad***

El plomo es un sólido metálico de color gris o blanco-azulado. A pesar de sus numerosas aplicaciones beneficiosas el plomo es un riesgo para la salud humana, se considera como un metal pesado tóxico. El plomo puede ingresar al cuerpo humano por medio de la ingestión de alimentos, agua o inhalando partículas aerotransportadas. Los síntomas de la exposición al plomo incluyen cambios de comportamiento y desorden en la concentración, cólicos, pigmentación de la piel y parálisis. El plomo afecta principalmente al sistema nervioso y produce síntomas como convulsiones, inconciencia, hiperactividad, delirios, depresión. También se lo considera como una sustancia con riesgo reproductivo. Al plomo se lo clasifica de acuerdo al tipo de efecto tóxico provocado como posible carcinógeno humano (KAHOE., 1961, p.129).

##### ***1.1.2. Métodos para descontaminación de plomo***

Los actuales métodos para la remoción de plomo incluyen la precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración a través de membranas, flotación y métodos electromecánicos

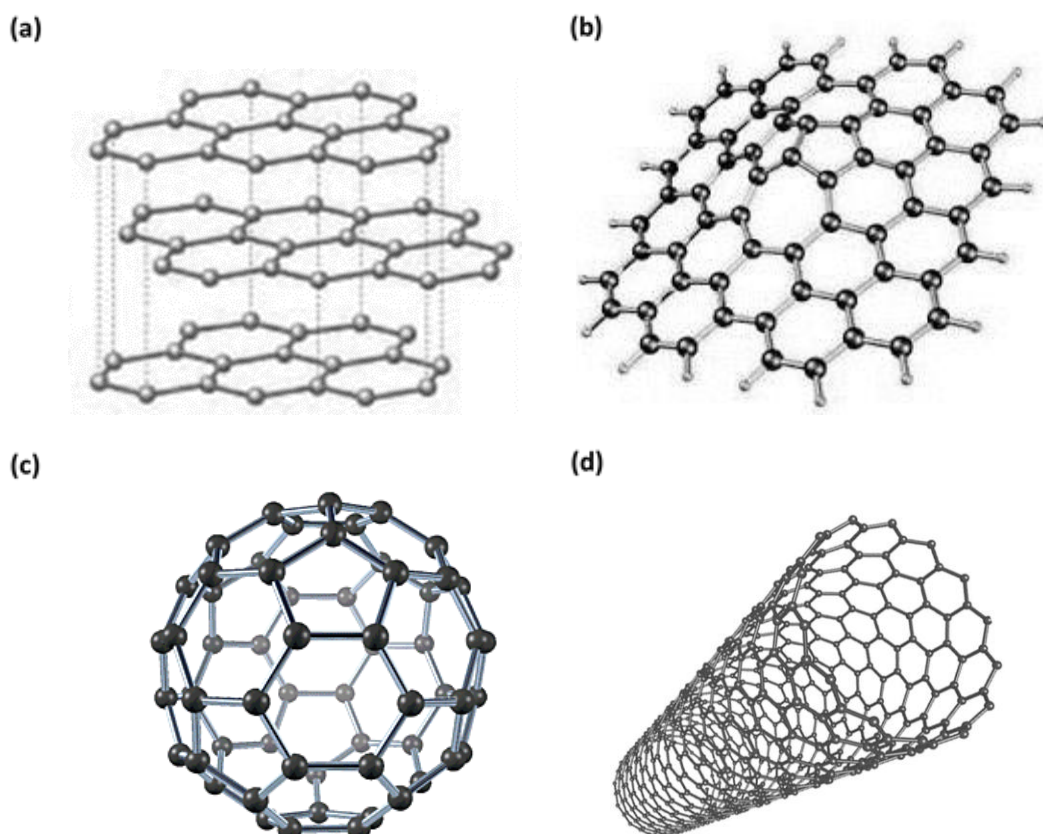
(FENGLIAN F. y otros, 2011). Últimamente han sido estudiados los derivados del grafeno como los nanotubos de carbono y el óxido de grafeno los cuales han demostrado su capacidad para la adsorción de algunos metales pesados y, con una ligera modificación química se muestran prometedores para la adsorción de otros entre ellos el plomo (STAFIEJ A. et. al., 2007, p.49) (ZHANG N. et. al., 2010, p.827) (HUI LI Y. et. al., 2002, p.263). El proceso de adsorción ofrece flexibilidad en el diseño y operación y una alta eficiencia en el tratamiento de agua contaminada, además los adsorbentes pueden ser regenerados (FENGLIAN F. et. al., 2011, pp.407-410).

## **1.2. Grafeno y óxido de grafeno**

### **1.2.1. Grafeno**

En 2004 los científicos A. Geim y K. Novoselov consiguieron aislar láminas individuales de grafeno puro (*Graphene Pure, GP*) utilizando una técnica de exfoliación mecánica conocida como “Scotch tape”, que consiste en la exfoliación repetida del óxido de grafito empleando cinta adhesiva. El descubrimiento de la lámina simple de carbono rompió paradigmas debido a que por muchos años se pensó, que era imposible tener estructuras cristalinas bi-dimensionales estables a temperatura ambiente, esto y el hecho de que el grafeno tenga características excepcionales lo han convertido en uno de los materiales más estudiados tanto teórica como experimentalmente durante los últimos años (ALLEN M. et. al., 2010, p.133).

El grafeno puro (*GP*) es una monocapa plana de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  empaquetados en una red hexagonal. Sus átomos están enlazados mediante un enlace fuerte sigma y, el enlace pi ( $\pi$ ) deslocalizado el cual permite que los electrones puedan moverse libremente a lo largo de la estructura, esto da como resultado una amplia gama de propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas (GEIM A. NOVOSELOV K., 2007, p.183). El grafeno es un material bi-dimensional y es la base para la construcción de otros alótropos, este puede ser envuelto para formar fullerenos cero-dimensional, puede ser enrollado para formar nanotubos de carbono unidimensionales, véase (Figura 1-1). Al referirse a dimensiones se trata de explicar los grados de libertad que pueden tener los electrones dentro de la estructura, así en los fullerenos los electrones están confinados dentro de la estructura, en los nanotubos solo se pueden mover en una dirección y en el grafeno lo hacen sobre el plano (ALLEN M. et. al., 2010, p.135).



**Figura 1-1.** Estructuras de grafeno (a) grafito, (b) grafeno, (c) fullereno y (d) nanotubo.

**Fuente:** (GEIM A. NOVOSELOV K., 2007, pp. 183-185)

Las aplicaciones prácticas del grafeno incluyen: sensores, biosensores, biomateriales, películas conductoras, almacenamiento de energía, microprocesadores, pantallas para dispositivos electrónicos, membrana selectiva, adsorbente de contaminantes, chalecos antibalas, nuevos materiales para la construcción, etc. (ZHU Y., 2010, p.39014) (ARTILES M. et. al., 2011, p.1352). Todas son aplicaciones muy interesantes pero, actualmente es costoso obtener grafeno de alta pureza para realizarlas, por lo que, varios grupos de investigación alrededor del mundo están trabajando para obtener grafeno a escala industrial y a menor costo (ZHU Y., 2010, pp.3908-3912).

#### *1.2.1.1. Propiedades*

El grafeno es el alótropo más estable del carbono, es más duro que el diamante, tiene gran resistencia a la tensión, es el compuesto más delgado conocido y con la más grande superficie específica teórica ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a temperatura ambiente puede conducir el calor y la electricidad mucho mejor que cualquier otro material, es impermeable, es transparente. Lo más sorprendente de todo es que todas esas características están presentes en un solo material, las aplicaciones pueden ser innumerables (ZHU Y., 2010, p.3907).

### 1.2.1.2. Síntesis de grafeno

La síntesis de grafeno se resume dentro de tres categorías principales descritas a continuación.

**Exfoliación mecánica.-** Dentro de este grupo está el método original usando “scotch tape”. El reto consiste en exfoliar a partir de grafito una capa simple de grafeno venciendo la interacción de Van der Waals sin modificar la estructura de las grafeno. Actualmente se han ido perfeccionando estos métodos para la obtención de grafeno de alta pureza, el problema de este método es la dificultad de implementarlo a escala industrial (ARTILES M. et. al., 2011, p.1353).

**Deposición de vapor químico.-** Consiste en el flujo de varios gases en una cámara cerrada en la cual están los objetos a ser cubiertos. Las reacciones químicas ocurren en una superficie caliente resultando en la deposición de una película. Estos métodos han demostrado resultados favorables y pueden ser una alternativa para la producción de grafeno a gran escala (LOH K.P. et. al., 2010, pp.2278, 2279).

**Exfoliación en fase líquida.-** Consiste en el tratamiento del grafito mediante ácidos concentrados para obtener óxido de grafito, luego se aplican vibraciones sónicas de alta frecuencia para conseguir separar las mono capas que corresponden al óxido de grafeno. Mediante posteriores reducciones se puede obtener grafeno. La ventaja de este método es su bajo costo económico y puede ser fácilmente implementado para producirse a gran escala (LOH K.P. et. al., 2010, pp.2280-2283).

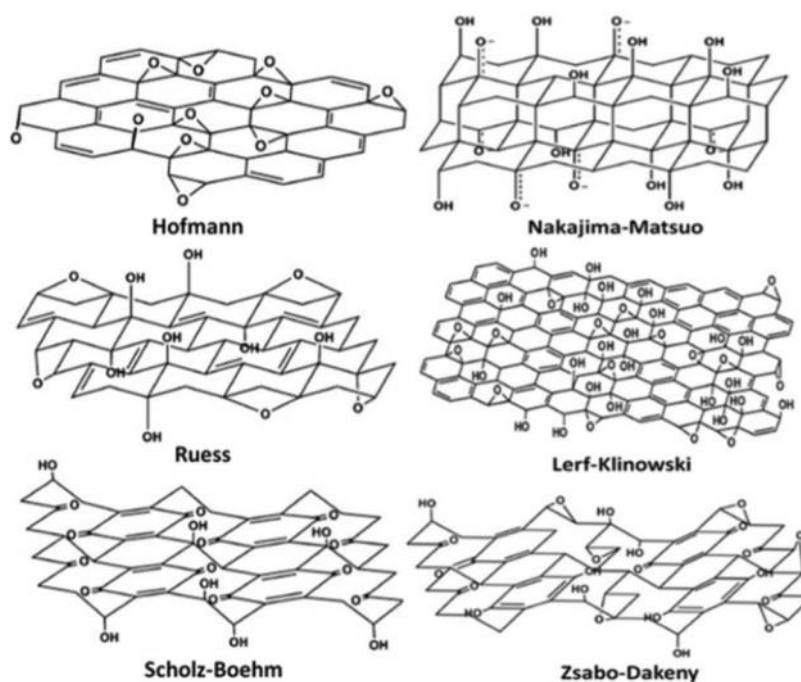
### 1.2.2. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (*Graphene Oxide, GO*) constituye una red de carbón hexagonal, estructuralmente se puede interpretar como una capa de grafeno dopada con grupos funcionales (BOUKHVALOV D. KATSNELSON M., 2008, p.10697). El GO es actualmente usado como precursor para la realización de plaquetas de grafeno debido al potencial de ser muy efectivo en cuanto a costos para una producción a gran escala (LAHAYE E. et. al., 2009, p.1). Entre las más importantes transformaciones del GO está la reducción a materiales casi con la estructura del grafeno. Esto puede ser alcanzado químicamente a través del uso de fuertes reductores, térmicamente o electroquímicamente. El resultado es muy similar al grafeno original (MAO S. et. al., 2012, p.2643).

Se debe tener clara la diferencia entre el óxido de grafito con el óxido de grafeno (GO), químicamente ambos son similares pero no idénticos véase Figura 3-1. Estructuralmente son muy

diferentes, en lugar de estructuras laminadas muy unidas que posee el óxido de grafito, el GO tiene una estructura en una sola capa.

Las caracterizaciones experimentales realizadas usando Espectroscopia Infrarroja (*IR*) y Fotoelectrónica de Rayos X (*X-ray Photoelectronic Spectroscopy, XPS*) han demostrado que el GO está constituido principalmente por grupos hidroxil y átomos de oxígeno unidos a dos átomos de carbono llamados epóxidos, mientras que la cantidad de grupos carboxil y carbonil es relativamente mínima (MAO S. et. al., 2012, p.2645). La precisa estructura química del GO ha sido sujeto de considerables debates en los últimos años, un modelo que sea aceptado universalmente no existe. Las principales razones para esto son la complejidad del material y la falta de técnicas analíticas precisas para la caracterización de dicho material (MAO S. et. al., 2012, p.2644). La estructura del GO ha sido caracterizado utilizando varias técnicas experimentales así como también mediante estudios teóricos-computacionales (DREYER D. et. al., 2010, pp.30-35), a continuación algunos modelos que han sido propuestos véase Figura 2-1.



**Figura 2-1.-** Diferentes modelos propuestos para el GO.

**Fuente:** (DREYER D. et. al., 2010, pp.30-35).

Entre las aplicaciones del GO tenemos: películas conductoras transparentes, sensores, aplicaciones fotovoltaicas, baterías, sistemas de administración de medicinas, en compuestos de polímeros, como adsorbente de materiales, etc. (DREYER D. et. al., 2010, pp.36-37).

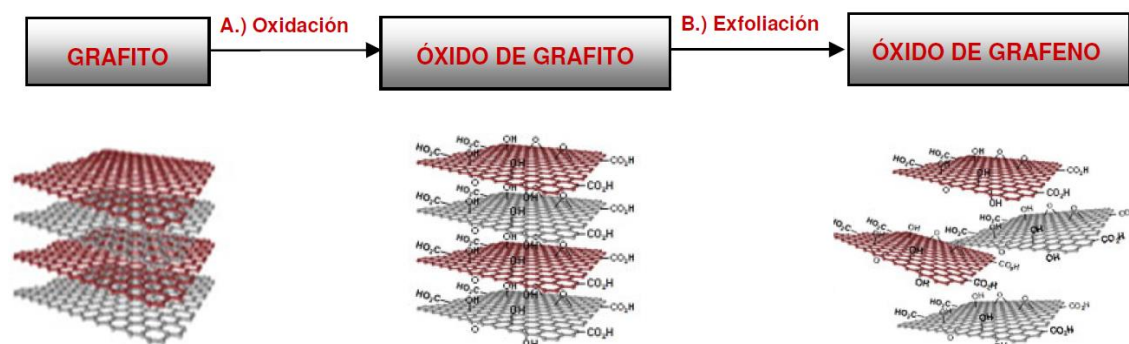


### 1.2.2.1. Propiedades

La funcionalización química del grafito para obtener GO involucra un cambio en la estructura electrónica, la hibridación progresivamente pasa de  $sp^2$  a  $sp^3$  lo que dificulta la capacidad para conducir electricidad a medida que aumenta la funcionalización. El GO es hidrofílico y se lo puede mantener en soluciones acuosas. La distancia interlaminar aumenta de 3.4 Angstroms (Å) en el grafito a 10Å en el GO debido a las moléculas de agua intercaladas (LOH K.P. et. al, 2010, p.84).

### 1.2.2.2. Síntesis de óxido de grafeno

En general GO puede ser sintetizado o bien usando los métodos desarrollados por Brodie, Staudenmaier, Hummers o alguna variación de estos. Los tres métodos involucran la oxidación de grafito a varios niveles. Brodie y Staudenmaier usan una combinación de clorato de potasio ( $KClO_3$ ) con ácido nítrico ( $KNO_3$ ) para oxidar el grafito, mientras que el método de Hummers involucra el tratamiento de grafito con permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) y ácido sulfúrico (ZHU Y., 2010, p.13). A continuación se puede apreciar el proceso de síntesis del GO Figura 3-1.



**Figura 3-1.-** Esquema del proceso de obtención del óxido de grafeno a partir del grafito, se puede apreciar como los grupos funcionales provocan un aumento la distancia entre capas.

**Fuente:** (ALLEN M. y otros, 2010. p.135).

## 1.3. Métodos Teóricos-Computacionales

En los últimos años los cálculos computacionales para estudiar átomos y moléculas han llegado a ser métodos extremadamente útiles, de igual valides que los métodos experimentales como los son la resonancia magnética nuclear, la espectroscopia Ranman, Infrarroja, fotoelectrónica entre otros (CAR R. et. al., 2011, p.2664). Los métodos computacionales son accesibles, el hardware ha llegado a ser más barato que años atrás y los potentes programas que antes solo podían ser ejecutados en grandes servidores hoy en día pueden ser realizados en computadoras personales

(MAO S. et. al., 2005, p.2471). Por lo tanto una buena forma de empezar una investigación en el campo de las nano-ciencias es usando los métodos teórico-computacionales.

Los métodos Teórico-Computacionales simulan numéricamente estructuras químicas y reacciones, en base a las leyes fundamentales de la Física, a través de la implementación de modelos de la física clásica y moderna, es posible recrear fenómenos que permitan visualizar e interpretarlos tal como ocurren en el mundo real a través de cálculos en computadoras. Algunos métodos pueden ser utilizados para modelar no sólo moléculas estables, sino también intermediarios inestables y estados de transición. De esta manera es posible obtener información que no es asequible experimentalmente. Dentro de la Química Computacional se pueden definir dos grandes áreas: (FELLER D., 2005, pp.1571, 1572).

#### **1.3.1.    *Mecánica Molecular:***

Utiliza un campo de fuerzas caracterizado por un conjunto de ecuaciones que definen como varía la energía potencial de la molécula con las posiciones de los átomos que la componen. Este campo de fuerzas requiere la utilización de parámetros como constantes de fuerzas, longitudes de enlace, etc (ALLEN, M., 2004, p.3).

Los electrones no son tratados explícitamente en este tipo de métodos. Los efectos electrónicos se incluyen a través de los parámetros. Este tipo de métodos es adecuado para estudiar fenómenos no reactivos, especialmente en sistemas grandes, ya que su costo computacional es menor que el de los métodos cuánticos. Un ejemplo típico es su aplicación al estudio de propiedades estructurales de proteínas (LAMBERTI V. et al., 2002, p.601).

#### **1.3.2.    *Métodos de Estructura Electrónica:***

Se utilizan las leyes de la Mecánica Cuántica como base. La energía y otras propiedades se determinan resolviendo la ecuación de Schrödinger la cual sólo para muy pocos sistemas puede ser resuelta exactamente. Los distintos métodos de estructura electrónica se caracterizan por sus distintos niveles de aproximación a la solución exacta de esta ecuación. En los métodos de estructura electrónica están incluidos los métodos ab-Initio, semiempíricos y de la teoría del funcional de densidad (CAR R. et. al., 2011, p.265). La elección de un método depende de la disponibilidad de recursos computacionales y de la calidad de las soluciones requeridas.

## 1.4. Teoría del Funcional de Densidad

Los métodos de la Teoría del Funcional de Densidad (*Density Functional Theory, DFT*) se basan en las leyes de la mecánica cuántica, tanto los estados cuánticos, energía y otras propiedades relacionadas a partir de una aproximación de la ecuación de Schrödinger. Este método formula el problema mecano-cuántico de la estructura electrónica en términos de una magnitud observable, la densidad electrónica en vez de la función de onda poli electrónica (FORESMAN J., 1995, p.5).

En esta sección se realiza una breve introducción a algunas ideas claves de la mecánica cuántica que subyacen tras el (DFT), el objetivo es dar una clara y breve introducción de las ecuaciones más básicas e importantes del (DFT).

### 1.4.1. La Ecuación de Schrödinger

La ecuación de onda de Schrödinger dependiente del tiempo de una partícula libre de masa  $m$  es:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\Psi(x, t)}{dx^2} + V(x, t)\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

La conexión básica entre las propiedades de la función de onda  $\Psi(x, t)$  y el comportamiento de la partícula asociada está expresada en términos de la densidad de probabilidad  $P(x, t)$ . Esta cantidad especifica la probabilidad por unidad de longitud del eje  $x$  de encontrar a la partícula en la vecindad de la coordenada  $x$  al tiempo  $t$ . Según el postulado de Max Born la relación de la densidad de probabilidad y la función de onda es (STANAE, A., 1998, p.120):

$$P(x, t) = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) \quad (1.2)$$

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en si es muy difícil de resolver. Afortunadamente en muchas aplicaciones de la mecánica cuántica no es necesario utilizar esta ecuación, sino la más sencilla ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Se muestra la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula de masa  $m$  que se mueve a través de una dimensión. Donde  $E$  es la energía total del sistema (STANAE, A., 1998, p.142).

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.3)$$

Se trabaja en este caso con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo con estados de energía constante es decir estados estacionarios en los cuales la densidad de probabilidad no cambia con el tiempo. La palabra estacionaria no quiere decir que una partícula esta quieta,

significa que la densidad de probabilidad es la que se mantiene constante véase ecuación 1.4. Además cabe recalcar que el estado estacionario de menor energía es el estado fundamental. Las estructuras de los sólidos son más naturalmente clasificados en términos del estado fundamental, la cual se define como el estado de mínima energía de un sistema, así todos los sistemas tienden a permanecer en el mínimo estado de energía posible, aquel estado es el que presenta mayor estabilidad (STANAE, A., 1998, pp.142, 143).

$$[\Psi(x, t)]^2 = [\psi(x)]^2 \quad (1.4)$$

A pesar de resolver la ecuación de Schrödinger el conjunto de coordenadas no pueden ser directamente observadas, en lugar de eso la cantidad que en principio puede ser medida es la probabilidad de que  $n$  electrones están en un conjunto de coordenadas  $(r_1, \dots, r_n)$ , la probabilidad es igual a  $\psi^*(r_1, \dots, r_n)\psi(r_1, \dots, r_n)$ . Una cantidad estrechamente relacionada es la densidad de electrones  $n(r)$  en una posición particular en el espacio. Esta puede ser escrita en términos de las funciones de onda de los electrones individuales como:

$$n(r) = \sum_i \psi_i^* \psi_i(r) \quad (1.5)$$

Un punto interesante es que la densidad electrónica  $n(r)$  es una función de únicamente 3 coordenadas y contiene una gran cantidad de información que también es observable de la solución de la ecuación de la ecuación de Schrödinger de  $3n$  coordenadas (ORIO M. et. al., 2009, p.443).

#### **1.4.2. Teoremas de Honhenberg y Kohn**

Todo el campo de la teoría del funcional de densidad se basa en dos teoremas matemáticos fundamentales.

##### **1.4.2.1. Primer Teorema de Honhenberg y Kohn**

*“El estado fundamental de energía de la ecuación de Schrödinger es un único funcional de densidad electrónica”.*

Este teorema dice que existe una relación uno a una entre el estado fundamental de la función de onda y el estado fundamental de la densidad electrónica. El estado fundamental de energía  $E$  puede ser expresado como un funcional  $E[n(r)]$  donde  $n(r)$  es la densidad electrónica. Esta es

la razón por la cual este campo es conocido como la Teoría del Funcional de Densidad. Desafortunadamente la verdadera forma del funcional de correlación e intercambio del cual su existencia está garantizada por el teorema de Hohenberg y Kohn es desconocido (PARR R. YANG W., 1995, p.701).

#### 1.4.2.2. Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn

*“La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional general es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la completa ecuación de Schrödinger”.*

Si el verdadero funcional fuera conocido entonces se podría variar la densidad electrónica hasta que la energía del funcional este minimizada dando una prescripción para encontrar la densidad electrónica (PARR R. YANG W., 1995, p.702). El funcional de energía está dado por:

$$E[n(r)] = E_T[n(r)] + E_V[n(r)] + E_J[n(r)] + E_{XC}[n(r)] \quad (1.6)$$

Donde  $E_T[n(r)]$  es el funcional de la energía cinética,  $E_V[n(r)]$  es el funcional de la energía potencial de atracción electrón-núcleo,  $E_J[n(r)]$  es el funcional de la energía de repulsión electrón-electrón, los anteriores términos corresponden a la energía clásica y conocida de la distribución de  $n(r)$ . Mientras que  $E_{XC}[n(r)]$  incluye la energía de intercambio que es consecuencia del principio de exclusión de Pauli, ya que dos electrones no pueden estar en el mismo estado cuántico y la energía de correlación es causada por la interacción de cada electrón con todos los demás que debe ser hallada simultáneamente considerando las contribuciones cada electrón con todos los demás electrones. Este término es conocido como el funcional de correlación e intercambio, y en él se incluyen todos los efectos cuánticos del sistema (PARR R. YANG W., 1995, p.703), si agrupamos los términos conocidos tenemos:

$$E[n(r)] = E_{conocida}[n(r)] + E_{XC}[n(r)] \quad (1.7)$$

#### 1.4.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

La ecuación (1.7) es equivalente a la formidable tarea de resolver la ecuación de Schrödinger, esta dificultad fue resuelta por Kohn-Sham quienes mostraron que la tarea de encontrar la verdadera densidad electrónica puede ser expresada en una manera que involucra resolver un conjunto de ecuaciones donde cada ecuación involucra un simple electrón (KOHN W. y otros, 1996). La ecuación de Kohn-Sham tiene la forma:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.8)$$

La solución de las ecuaciones de Kohn-Sham son funciones de onda de un solo electrón que dependen únicamente de tres variables espaciales,  $\psi_i(r)$ . De los términos entre corchetes de la ecuación (1.8), el primer término es el potencial del electrón, el segundo la energía de interacción entre el electrón y el núcleo, y ya están incluidos dentro de la energía conocida, el tercer término es el potencial de Hartree, este último es definido por:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (1.9)$$

Este potencial describe la repulsión de coulomb entre el electrón que está siendo considerado por las ecuaciones de Kohn-Sham y la total densidad electrónica definida por todos los demás electrones en el problema. El potencial de Hartree describe que el electrón siente la interacción de los demás electrones como un promedio en lugar de sentir las fuerzas de repulsión instantáneas generadas por los electrones que están cercanos en el espacio. El cuarto término de la ecuación (1.8) corresponde a las contribuciones de intercambio y correlación de un solo electrón,  $V_{XC}$ . Puede formalmente ser definido como un funcional derivado de la energía de correlación de intercambio (KOHN W. SHAM J., 1965, pp.1133-1135):

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (1.10)$$

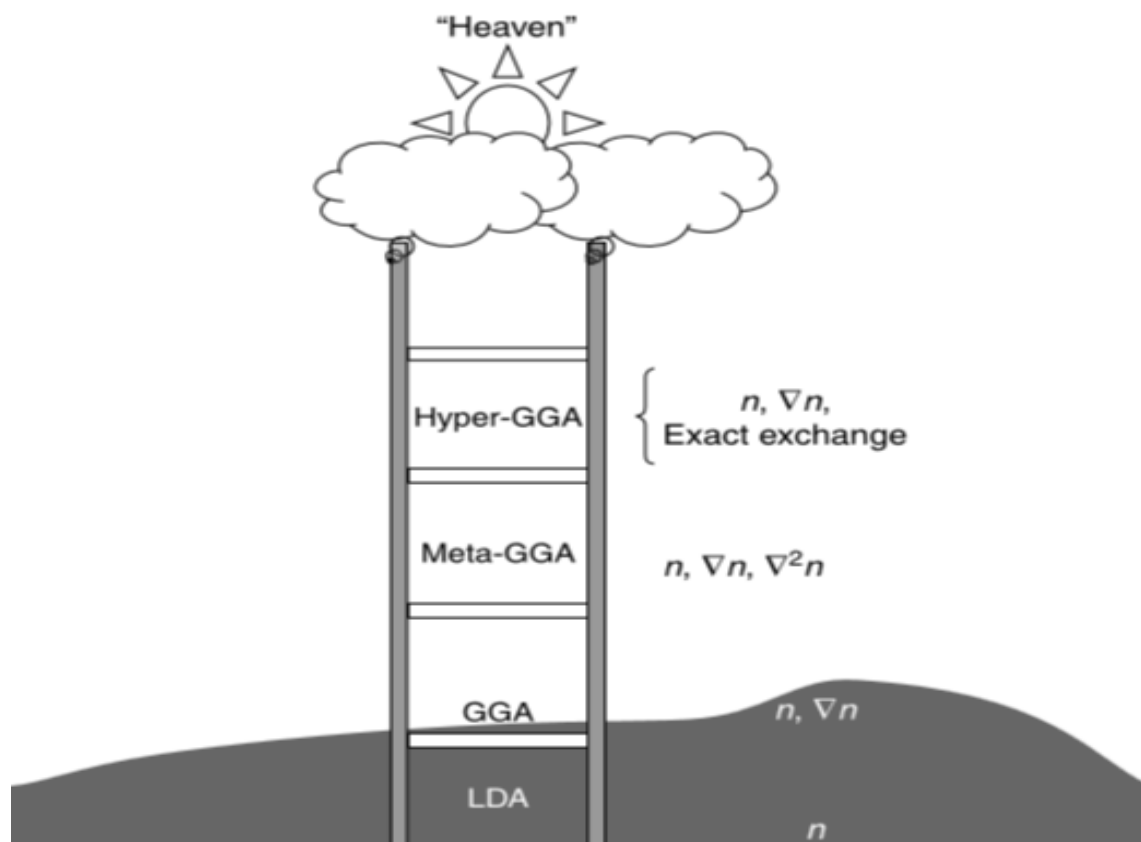
Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, se necesita definir el potencial efectivo de Hartree (ecuación 1.9), y para definir el potencial de Hartree es necesario definir la densidad electrónica (ecuación 1.5), pero para encontrar la densidad electrónica nosotros deberíamos conocer las funciones de onda de los electrones individuales (ecuación 1.5), y para conocer esas funciones de onda se debe resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuación 1.8). Para resolver el carácter cíclico de este problema se lo trata como un problema de tipo interactivo (KOHN W. et. al., 1996, pp.12974-12977).

#### **1.4.4. Aproximaciones para el Funcional de Correlación e Intercambio**

Hay solo una complicación crítica en la formulación de Kohn-Sham. Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se debe especificar el funcional de correlación de intercambio  $E_{XC}[n(r)]$  véase ecuación 1.10. Definir funcional de correlación de intercambio es la parte difícil después de todo

las partes conocidas ya están incluidas dentro del término  $E_{conocida}[\{n(r)\}]$  (GERLINGS P et. al., 2003, p.1773).

Se han desarrollado varios funcionales pero hay que ser cuidadosos en la elección de estos debido a que diferentes potenciales darán resultados ligeramente diferentes para cualquier configuración de átomos, además es necesario especificar que potencial se usó en lugar de referirse simplemente a “un cálculo DFT”. Una útil clasificación de los funcionales ha sido descrita por Perdrew y sus colaboradores, la llamada escalera de Jacob que ilustra una categorización de funcionales para DFT véase Figura 4-1 (GERLINGS P et. al., 2003, pp.1774, 1775).



**Figura 4-1.-** Clasificación de Perdrew de los funcionales de DFT usando la escalera de Jacob.  
Fuente: (PERDEW J. SCHMIDT K., 2001, p.5).

En la Figura 4-1 se muestra que mientras más altos están los escalones estos representan más y más información física y un mayor nivel de la teoría, y se resuelve la ecuación de Schrödinger con más aproximación, igualmente por cada escalón que se sube se van acumulando errores sistemáticos entre los resultados del DFT y la verdadera naturaleza de los resultados (PERDEW J. SCHMIDT K., 2001, p.1). A continuación se describen los funcionales más conocidos.

#### 1.4.4.1. Aproximación de Densidad Local

La aproximación de densidad local (*Local Density Approximation, LDA*) es un caso en el que el funcional puede ser derivado exactamente: el gas electrónico uniforme, en esta situación la densidad electrónica es constante en todos los puntos en el espacio,  $n(r) = \text{constante}$ . Esta situación parece limitar el estudio en ciencia de materiales, pero es útil para definir los enlaces químicos. El gas uniforme de electrones provee una práctica manera de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. En este caso el potencial de correlación e intercambio está definido como el potencial de intercambio para el gas de electrones espacialmente uniforme con la misma densidad como la densidad electrónica local.

$$V_{XC}^{LDA}(r) = V_{XC}^{gas \text{ de electrones}}[n(r)] \quad (1.11)$$

La restricción más importante es que el funcional LDA es exacta únicamente en los límites de la densidad uniforme y la densidad electrónica solo en ciertos materiales varía lo suficientemente lento para considerarla como constante, pero en los átomos y moléculas en general es casi constante, por lo que las predicciones para estos últimos no son muy buenas (ORIO M. et. al., 2009, p.446).

#### 1.4.4.2. Aproximación de Gradiente Generalizado

La idea física detrás de la aproximación de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation, GGA*) es simple, las densidades electrónicas no son uniformes, así incluyendo información de la variación espacial de la densidad electrónica se puede crear un funcional con gran flexibilidad para describir materiales reales. El funcional de correlación e intercambio es expresado usando la densidad local electrónica y el gradiente en la densidad electrónica.

$$V_{XC}^{GGA}(r) = V_{XC}[n(r), \nabla n(r)] \quad (1.12)$$

Dos potenciales ampliamente usados son el funcional de *Perdew-Wang 91* (PW91) y el funcional de *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE). Debido a que los potenciales GGA incluyen más información física que el funcional LDA, usualmente el funcional GGA es más exacto que LDA, pero hay excepciones (PERDEW J. y otros, 1996, p.3865).



#### **1.4.5. Conceptos fundamentales para aplicar la teoría del funcional de densidad**

##### **1.4.5.1. Conjunto de Bases (Basis set)**

Es una descripción matemática de los orbitales electrónicos de un sistema, los cuales son usados para la aproximación teórica de los cálculos o modelado. Es un conjunto de funciones básicas construidas en bloques que pueden ser apilados o adicionados para tener la característica que se requieren para los cálculos a ser realizados. Dependiendo del cálculo que estemos realizando se debe elegir los conjuntos de bases (GERLINGS P et. al., 2003, p.1776).

##### **1.4.5.2. Pseudopotenciales**

Conceptualmente los pseudopotenciales reemplazan la densidad electrónica de un escogido conjunto de electrones internos con una densidad suavizada escogida que coincida con varias propiedades físicas y matemáticas importantes de los verdaderos electrones cercanos al núcleo. Desde un punto de vista físico-químico los electrones internos no son especialmente importantes en la definición de enlace químico y otras características físicas de los materiales, estas propiedades son determinadas por electrones más externos conocidos como electrones de valencia, es claro que hay una serie de ventajas de hacer esta aproximación la principal es reducir el costo computacional (GERLINGS P et. al., 2003, pp.1977, 1778).

##### **1.4.5.3. Optimización Geométrica**

Es el cálculo de la estructura geométrica que minimiza la energía total de la molécula, esto se logra mediante un método iterativo en el cual se varía las distancias de enlace y los ángulos de las estructuras hasta que se encuentre la estructura con mínima energía (GERLINGS P et. al., 2003, p.1799).

##### **1.4.5.4. Paquetes computacionales que utilizan la Teoría del Funcional de Densidad**

De los paquetes computacionales que utilizan la DFT para realizar los cálculos de estructura electrónica, se ha escogido entre ellos el paquete computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) debido a que puede escalar linealmente y su bajo requerimiento en cuanto a recursos computacionales y además está implementado en la plataforma en línea Nanohub (ARTACHO E. et. al., 2002, p.2747).

### 1.5. Energía de interacción y longitud de enlace covalente

La energía de interacción  $E_{[Int]}$  se define como la situación en la existe algún tipo de enlace entre un átomo o molécula y la superficie. Pudiendo ser esta energía de fisisorción cuando la interacción es debida a las fuerzas de Van der Waals, o bien energía de quimisorción cuando existe un solapamiento de los orbitales entre el adsorbente y la superficie y que además requiere transferencia electrónica, este enlace puede ser iónico o covalente (NAKADA K. ISHII K., 2011, p.14). Esta energía es calculada mediante la siguiente expresión:

$$E_{[Int]} = E_{[superficie]} + E_{[n(mol. adsorbida)]} - E_{[mol. adsorbida/superficie]} \quad (1.13)$$

Donde el término  $E_{[superficie]}$  es la energía del adsorbente,  $E_{[n(mol. adsorbida)]}$  es la energía del átomo o molécula a ser adsorbido, donde  $n$  es el número de átomos o moléculas ( $n=1,2,3,4$ ), y  $E_{[mol. adsorbida/superficie]}$  es la energía de la celda unitaria encontrada después de la optimización geométrica de la estructura (WANG L. et. al., 2009, p.2995). En química no es apropiado definir enlace iónico puro, covalente puro o interacción de Van der Waals pura, ya que en la naturaleza la mayoría de los enlaces son intermedios entre estos (SCHAMAKER V. STEVENSON P., 1941, p.37).

La longitud de enlace es definida como la distancia entre núcleos de los átomos a la cual las fuerzas de atracción son maximizadas, la energía total del sistema se minimiza y la molécula llega a tener mayor estabilidad. Mediante la longitud de enlace se puede hacer una aproximación acerca del tipo de enlace pudiendo ser este iónico, covalente o de Van Der Waals. El carbono se combina con otros elementos casi siempre compartiendo electrones, es decir mediante el enlace covalente en cambio que el oxígeno e hidrógeno lo hacen o bien mediante el enlace iónico o con el enlace covalente (SCHAMAKER V. STEVENSON P., 1941, p.37).

La longitud de enlace covalente puede ser obtenida de forma aproximada mediante la suma de los radios covalentes, que ya han sido previamente encontrados usando diversos métodos teóricos, computacionales o ambos (PYYKKO P., 2011, p.24115).

$$R_{[AB]} = R_{[A]} + R_{[B]} \quad (1.14)$$

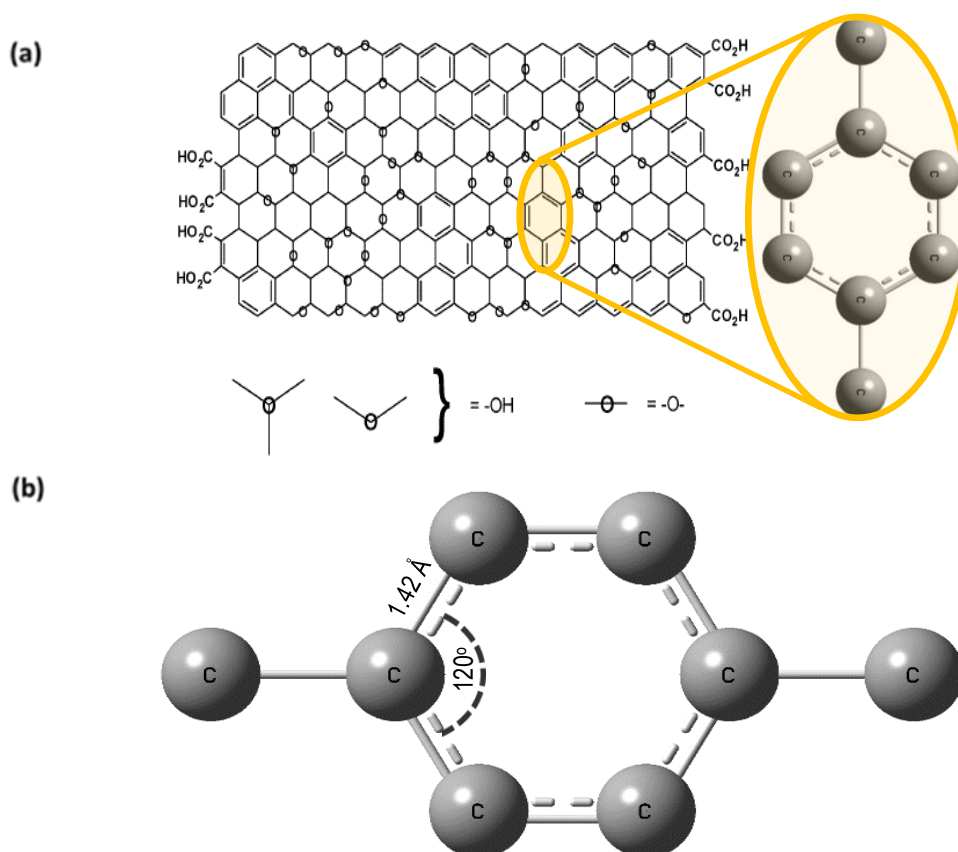
Siendo los radios de enlace covalente para el carbono, oxígeno, hidrógeno y plomo 0.77Å, 0.73Å, 0.37Å y 1.44Å respectivamente (PYYKKO P., 2011, p.24115).

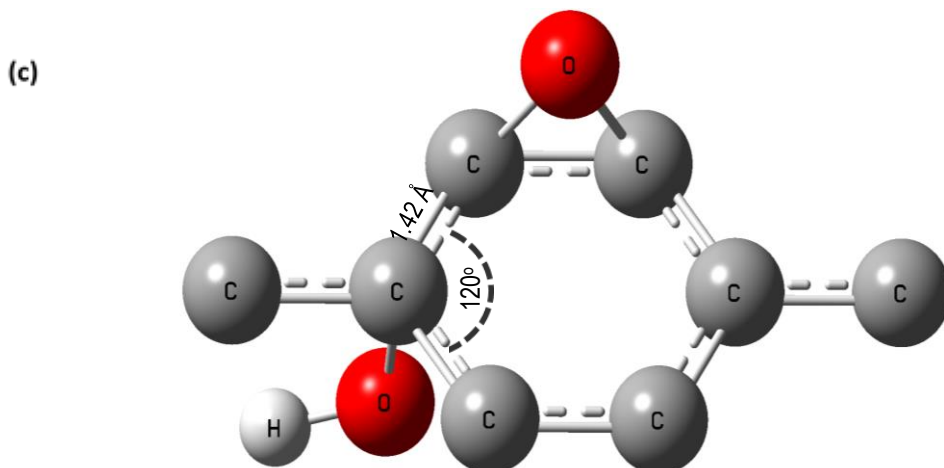
## CAPITULO II

### 2. MARCO METODOLÓGICO

#### 2.1. Elección de la celda unitaria para el grafeno y óxido de grafeno

Para el estudio del GP, GO y la interacción del GO con plomo se debe elegir una celda unitaria la cual represente con la mayor exactitud posible sus propiedades. Fue elegida una celda unitaria de 8 átomos de carbono la cual permite investigar y comparar una variedad de diferentes configuraciones de estructura véase Figura 1a-2. Para el grafeno y óxido de grafeno la distancia estándar está fijada en  $1.42 \text{ \AA}$  y los ángulos internos son fijados en  $120^\circ$  véase Figura 1b-2, 1c-2.

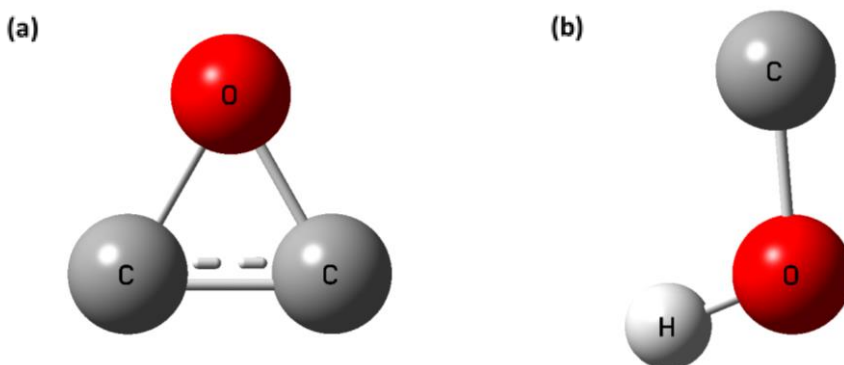




**Figura 1-2.-** (a) Selección de la celda unitaria, (b) Celda unitaria de GP, (c), celda unitaria de GO. **Realizado por:** Diego Haro, 2015

## 2.2. Funcionalización del óxido de grafeno

Para la funcionalización del GO son usados los grupos funcionales hidroxil y epóxido, véase Figura 2-2, debido a que la estructura de GO está cubierta principalmente por estos dos tipos de grupos funcionales.



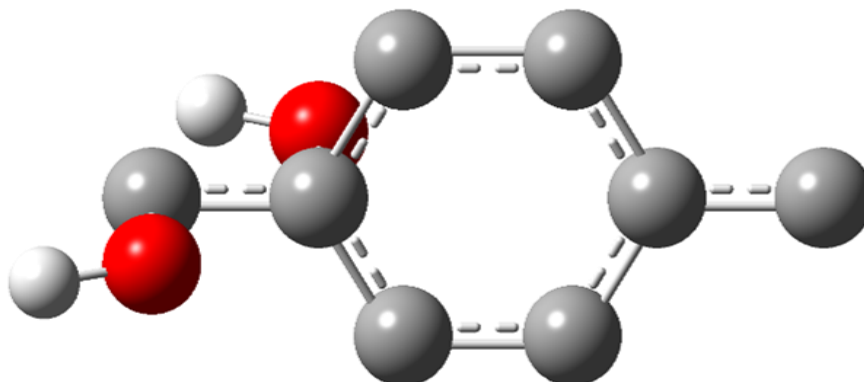
**Figura 2-2.-** (a) Grupo funcional epóxido enlazado a dos átomos de carbono (C-O-C), (b) Grupo funcional hidroxil enlazado a un átomo de carbono (C-OH).

**Realizado por:** Diego Haro, 2015

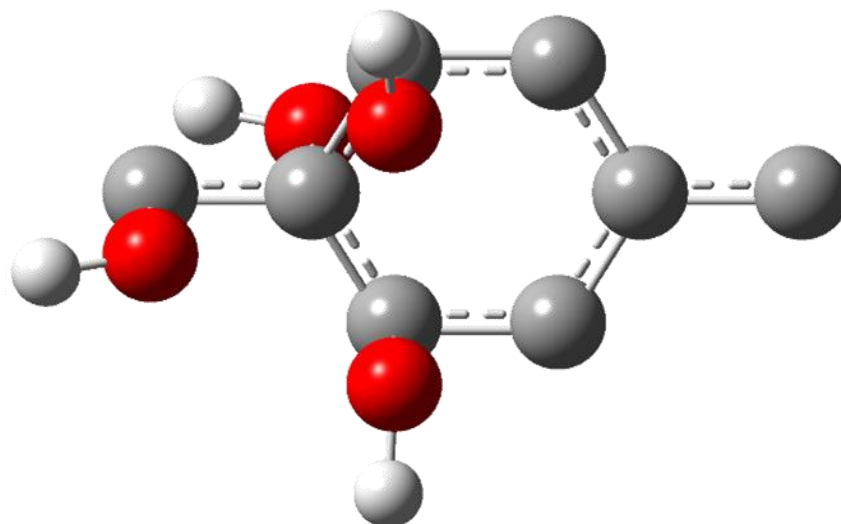
Se toma como base la celda unitaria de GP mostrada en la Figura 1b-2, sobre esta celda progresivamente se aumenta la cobertura con grupos funcionales hidroxil y epóxido tomando como referencia las estructuras más estables de GO en base a investigaciones afines véase Figuras 3-2 – 14-2.

a) Estructuras con longitud de enlace y ángulos estándar para el GO cubiertos con grupos funcionales hidroxil a diferentes niveles de oxidación. Cada grupo hidroxil contribuyen con un

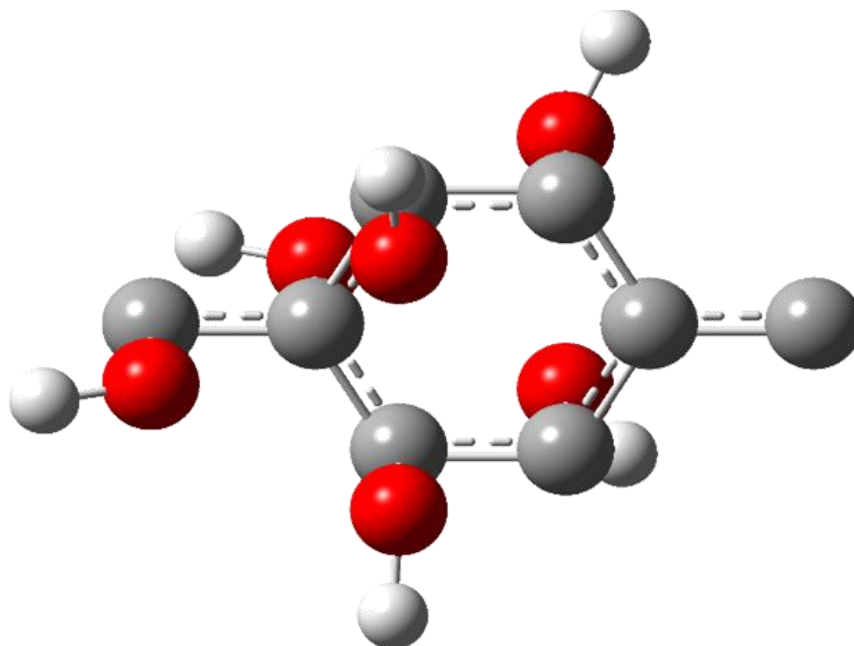
12.5% a la cobertura total véase Figura 3-2 (25%), Figura 4-2 (50%), Figura 5-2 (75%) y Figura 6-2 (100%).



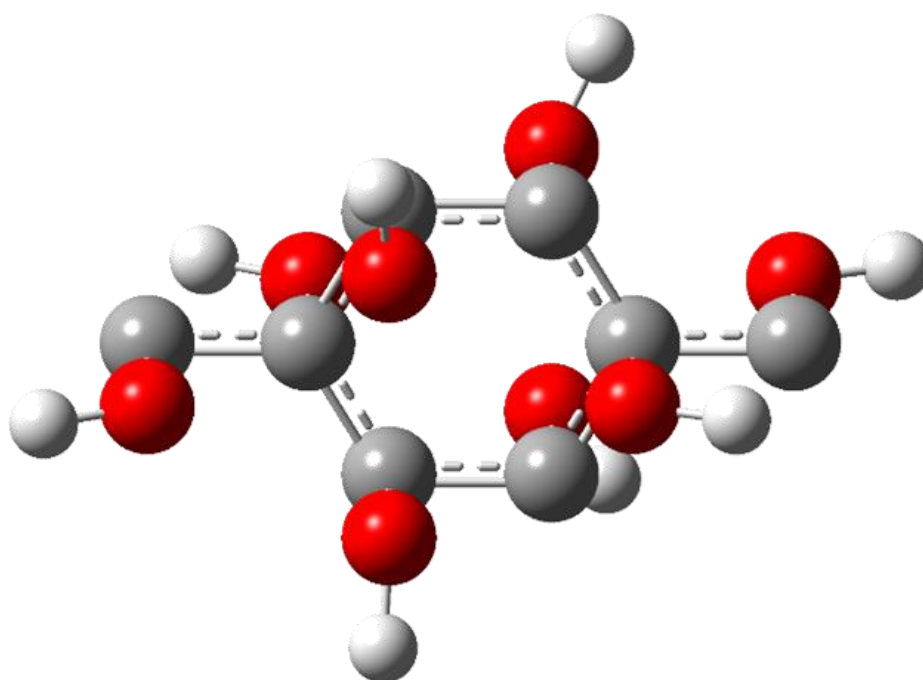
**Figura 3-2.-** GO 25% de cobertura con grupos hidroxil.  
**Realizado por:** Diego Haro, 2015



**Figura 4-2.-** GO 50% de cobertura con grupos hidroxil.  
**Realizado por:** Diego Haro, 2015

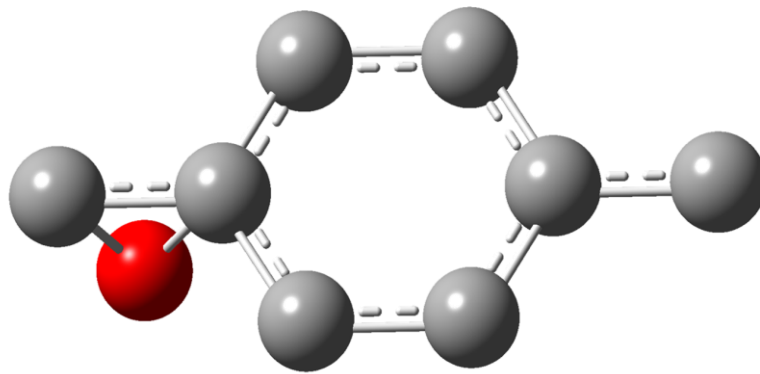


**Figura 5-2.-** GO 75% de cobertura con grupos hidroxil.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

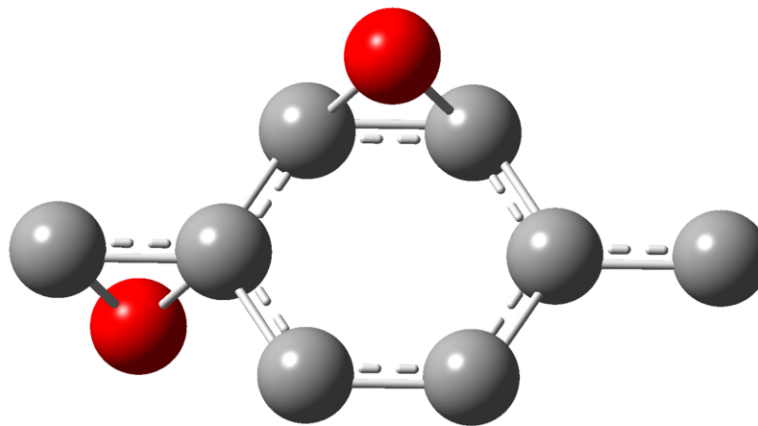


**Figura 6-2.-** GO 100% de cobertura con grupos hidroxil.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

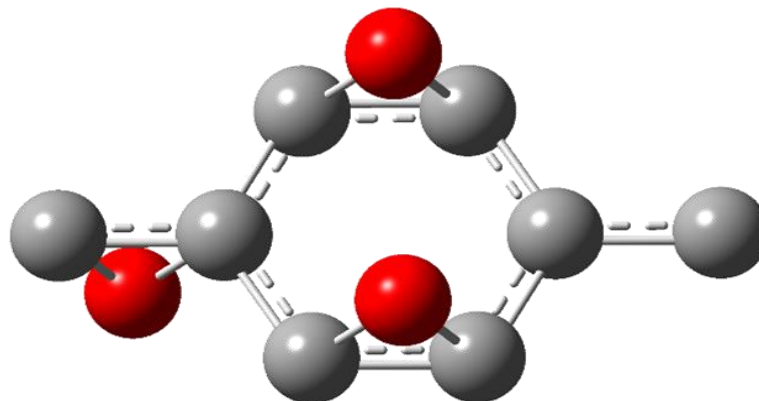
b) Estructuras con longitud de enlace y ángulos estándar para el GO con grupos funcionales epóxido a diferentes niveles de oxidación. En este caso el oxígeno se une a dos átomos de carbono contiguos lo cual aumenta la estabilidad de la molécula. Cada grupo funcional epóxido contribuye con un 25% en la cobertura total véase Figura 7-2 (25%), Figura 8-2 (50%), Figura 9-2 (75%) y Figura 10-2 (100%).



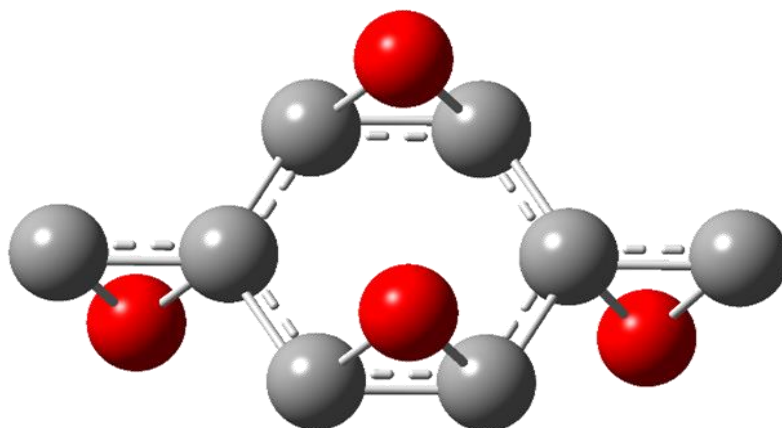
**Figura 7-2.-** GO 25% de cobertura con grupos epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015



**Figura 8-2.-** GO 50% de cobertura con grupos epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

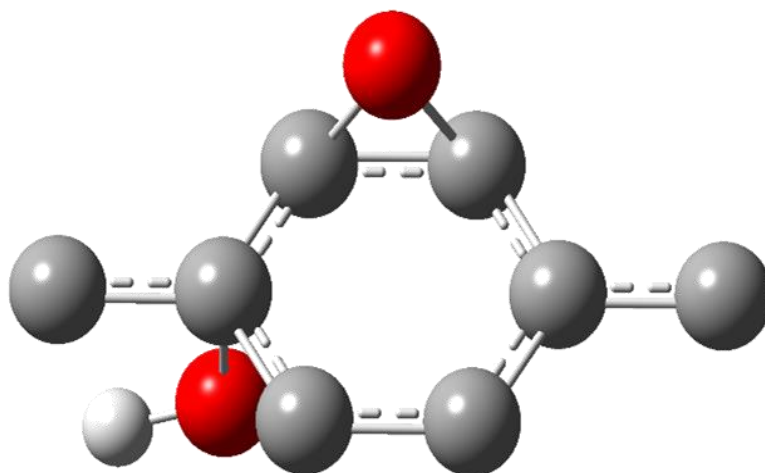


**Figura 9-2.-** GO 75% de cobertura con grupos epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015



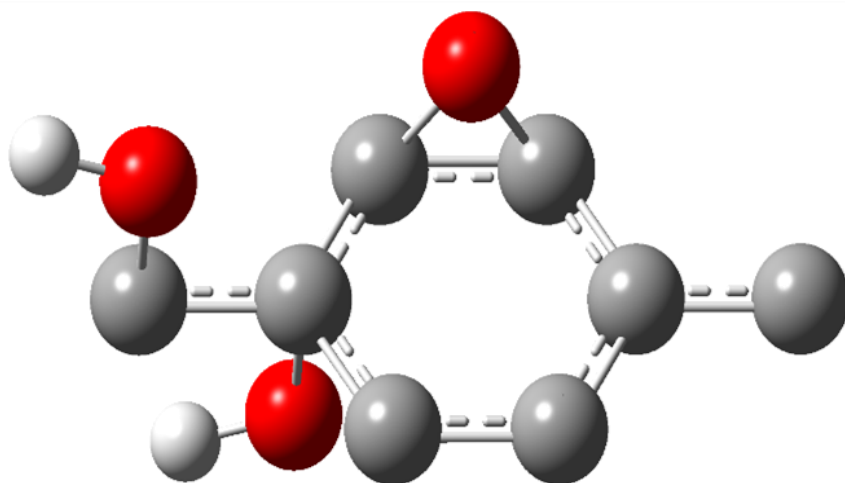
**Figura 10-2.-** GO 100% de cobertura con grupos epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

c) Estructuras con longitud de enlace y ángulos estándar para el GO con grupos funcionales hidroxil y epóxido, es decir estructuras mixtas, a diferentes niveles de oxidación. Como en el caso anterior el oxígeno se une a dos átomos de carbono contiguos. Aquí, a diferencia de las estructuras anteriores la menor cobertura con grupos funcionales es del 37.5 %, las estructuras pueden verse en: Figura 11-2 (37.5%), Figura 12-2 (50%), Figura 13-2 (75%) y Figura 14-2 (100%).

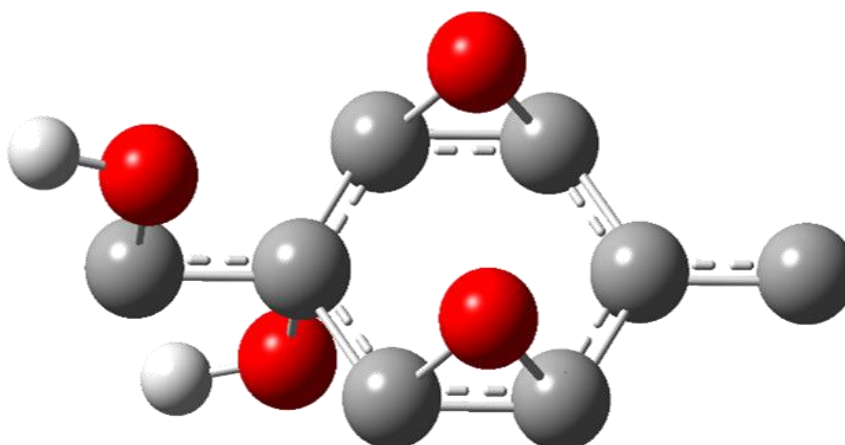


**Figura 11-2.-** GO 37.5% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

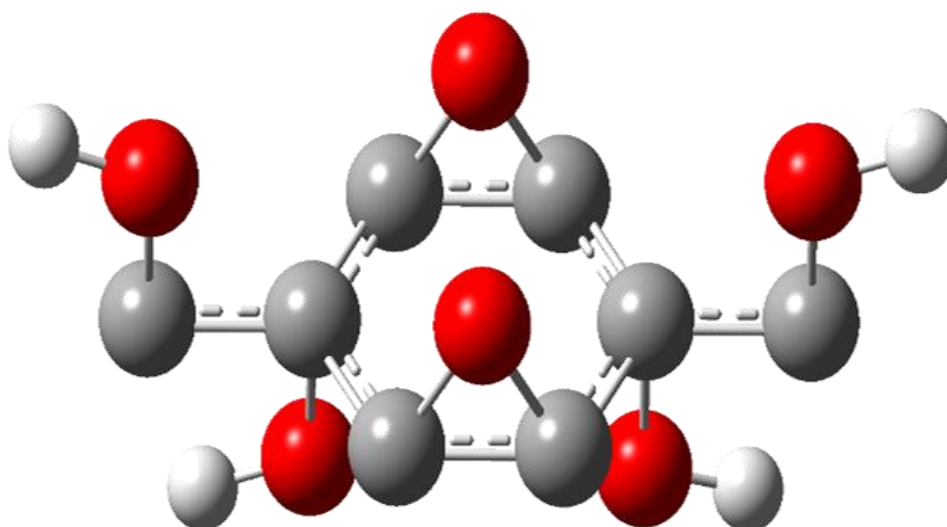




**Figura 12-2.-** GO 50% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015



**Figura 13-2.-** GO 75% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015



**Figura 14-2.-** GO 100% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

En las Figuras 3-2 – 14-2 se observan las estructuras de GO a diferentes grados de oxidación usando grupos funcionales hidroxil, epóxido y una combinación de ambos. Los grupos funcionales se han ubicado alternados hacia arriba y hacia abajo en el plano del GO con el fin de reducir la excesiva deformación de la estructura durante la optimización geométrica.

### 2.3. Cálculos de Estructura Electrónica

Para los cálculos de Estructura Electrónica ha sido utilizado el paquete computacional libre SIESTA. El paquete computacional implementa la teoría del funcional de densidad (*DFT*) con la aproximación de gradiente generalizado (*GGA*) para el efecto fue usado el formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE*) y pseudopotenciales no conservativos que viene incluido dentro de dicho software (ARTACHO E. et al., 2002, pp. 2747-2749). Los cálculos fueron implementados usando la base (*Basis Set*) Doble Zeta con Polarización (*DZP*). Los valores para el cambio de energía de la base es de 0.2 eV. La zona de Brillium es mostrada con 16 puntos *k* (*k-points*). Como energía de corte de malla de onda plana usamos 400 *Rydbergs* para todos los átomos lo que garantiza mayor precisión en la energía total. Para la optimización geométrica se eligen 100 pasos. Dentro de los ajustes para los cálculos hemos usado como valor máximo para la interacción de campo auto consistente 250. Como número para la convergencia de la ecuación de Pulay el valor de 3. Y por último para la tolerancia de convergencia, la cual garantiza la convergencia para los elementos de la matriz de densidad, se trabajó con 2 valores; para el caso de la optimización geométrica se usó solamente  $10^{-3}$  sacrificando la precisión debido al costo computacional que implica utilizar un valor menor. Para los cálculos de punto simple se trabajó con  $10^{-9}$ .

Algunos de los conceptos aquí detallados se describen en el ANEXO A. Los valores para los parámetros anteriormente mencionados fueron tomados según dos aspectos importantes, primero se trató de mejorar al máximo posible la precisión de los cálculos a la vez que no sea muy costoso en términos computacionales, y segundo muchos de los parámetros mencionados han sido usados para estudiar al GP y GO en anteriores estudios teórico-computacionales. Un ejemplo de la forma del archivo de entrada a ser usado se muestra en el ANEXO B. Los parámetros para los cálculos computacionales son usados para realizar la optimización geométrica de las estructuras presentadas en las Figuras (3-2 – 14-2), lo cual permite obtener la forma, distancia de enlace y la energía de las moléculas estudiadas, así como para la interacción de estas estructuras con el plomo elemental.

## 2.4. Cálculo de la energía de interacción

Para el cálculo de la energía de interacción se toma como referencia la ecuación 12.1, de la cual haciendo un cambio en la nomenclatura se obtiene la siguiente expresión.

$$E_{[Int]} = E_{[GP]} + E_{[n(F)]} - E_{[GP\_n(F)]} \quad (2.1)$$

Donde el término  $E_{[GP]}$  es la energía del adsorbente (grafeno),  $E_{[n(F)]}$  es la energía del grupo funcional (hidroxil o epoxido) obtenida, donde  $n$  es el número de grupos funcionales ( $n=1,2,3,4$ ), y  $E_{[GP\_n(F)]}$  es la energía de la celda unitaria encontrada después de la optimización geométrica de la estructura.

## 2.5. Análisis de la longitud de enlace carbono-carbono en el óxido de grafeno

Para demostrar cuál o cuáles son las estructuras de óxido de grafeno que han sido menos afectada o dañada por los grupos funcionales: epóxido e hidroxilo, se aplica la fórmula (2.2), la cual representa la diferencia de longitud de enlaces carbono-carbono entre el valor de longitud de enlace carbono-carbono encontrado experimentalmente en una lámina de grafeno y, el valor de la longitud de enlace carbono-carbono encontrada con las simulaciones realizadas en este trabajo para cada una de las estructuras propuestas.

$$\Delta L_i = L_G - L_{OG} \quad i = 1,2 \dots 8 \quad (2.2)$$

Donde  $i$  es el número de enlace carbono-carbono,  $L_{OG}$  es la longitud resultante de los enlaces carbono-carbono del óxido de grafeno en angstroms (Å),  $L_G$  es la longitud de enlace teórica carbono-carbono del grafeno igual a 1.42 Å.  $\Delta L_i$  es la diferencia entre el valor obtenido en la optimización geométrica y el valor experimental de la longitud de enlaces carbono-carbono.

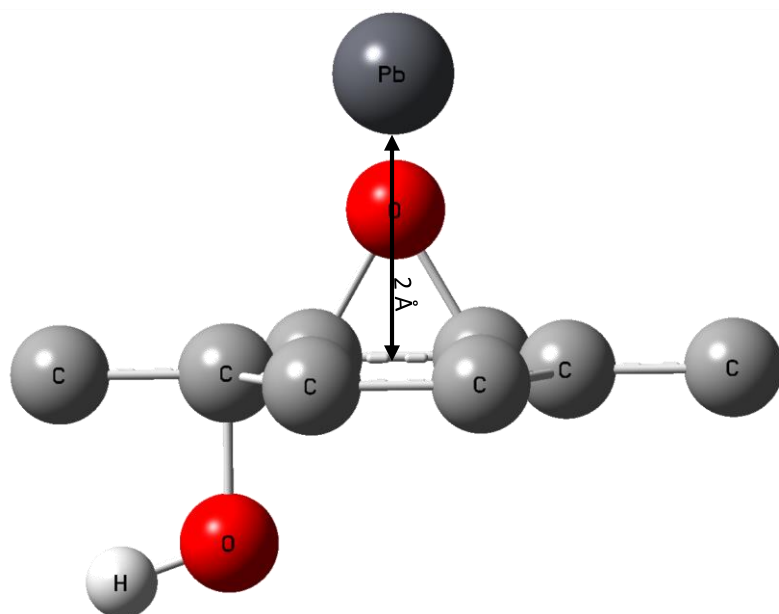
## 2.6. Selección de las estructuras más estables

El proceso de selección de las estructuras mas estables para la interacción con plomo toma en cuenta la energía del estado fundamental la cual es obtenida al realizar los cálculos computacionales. De las las estructuras funcionalizadas con grupos hidroxil se toma aquella que tenga la menor energía, del mismo modo para las estructuras cubiertas con grupos epóxido e hidroxil-epóxido.

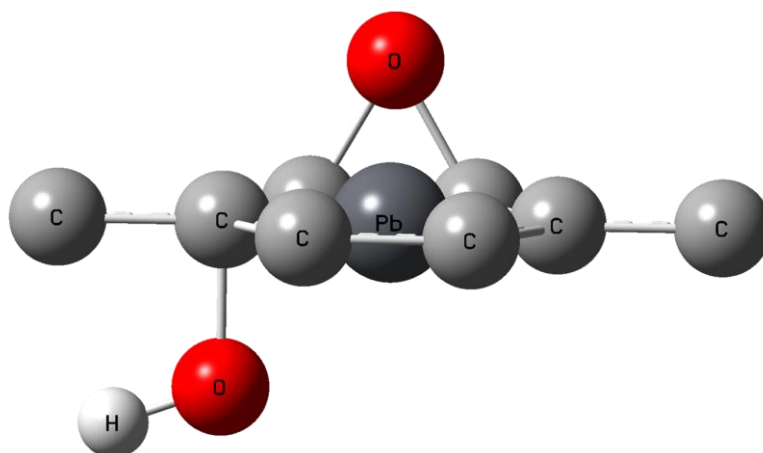
## 2.7. Optimización geométrica de los modelos más estables con el plomo.

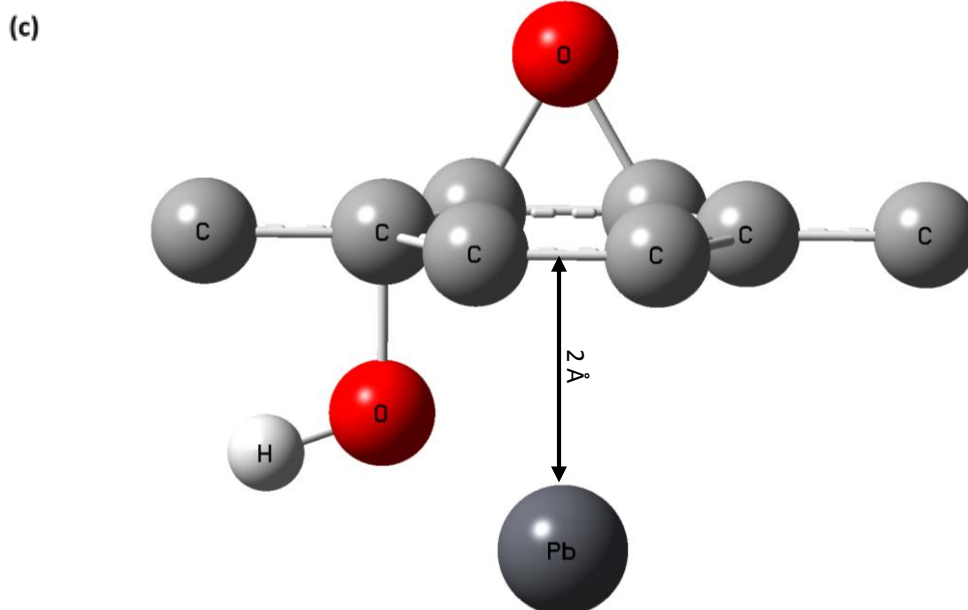
Sobre cada una de las estructuras optimizadas más estables encontradas se realiza la interacción con un átomo de plomo elemental utilizando los mismos parámetros descritos en la sección cálculos de estructura electrónica. Para la optimización geométrica del GO con plomo se coloca el plomo en el centro de la estructura y luego progresivamente vamos modificando ligeramente la distancia en el eje z buscando aquella configuración que minimice la energía. A continuación se muestra a modo de ejemplo una estructura de GO interaccionando con plomo a diferentes distancias vease Figura 15-2.

(a)



(b)





**Figura 15-2.-** Ejemplo de la interacción de una estructura de GO con Pb elemental a diferentes distancias; (a) a 2 Å en el eje z positivo, (b) en el centro de la estructura y (c) a 2 Å en el eje z negativo.

Realizado por: Diego Haro, 2015

## 2.8. Cálculo de la longitud de enlace carbono-plomo

La longitud de enlace teórica se calcula usando la formula 1.14. Siendo las los radios de de enlace covalente para el carbono 0.77Å, y para el plomo 1.44Å como se muestra en la siguiente ecuacion.

$$R_{[C-Pb]} = R_{[C]} + R_{[Pb]} = 0.77\text{Å} + 1.44\text{Å} = 2.21\text{Å} \quad (2.3)$$

Se analiza la naturaleza del enlace del proceso de adsorción del plomo a la estructura de carbono, para esto se toman las medidas entre cada carbono con el plomo de las estructuras resultantes y se las compara con las distancias covalentes teóricas. Los valores teóricos y los valores resultantes de la distancia son graficados de manera que podemos visualizar si los resultados caen dentro del rango en el cual está el enlace covalente.

### CAPÍTULO III

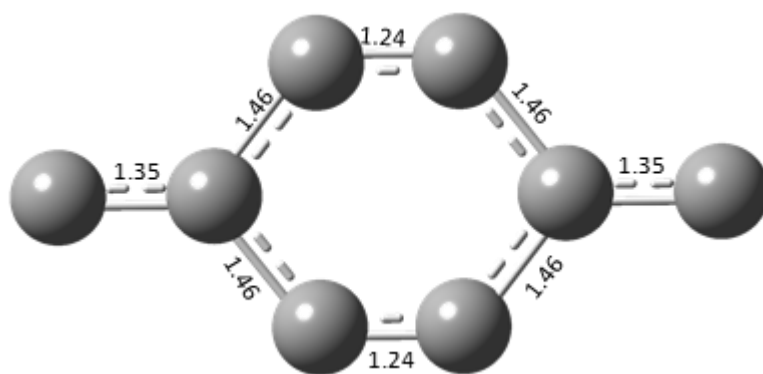
## 3. MARCO DE RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1. Optimización Geométrica del grafeno y el óxido de grafeno

#### 3.1.1. Estructuras optimizadas

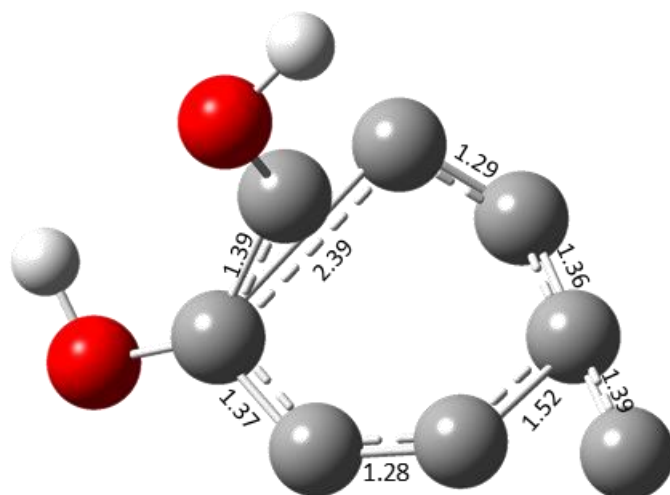
Se presentan las estructuras resultantes de la optimización geométrica del grafeno y el óxido de grafeno a distintos niveles de oxidación. Adicionalmente se puede observar la distancia de enlace entre carbono-carbono en Angstroms (Å).

a) Resultado de la optimización geométrica del grafeno

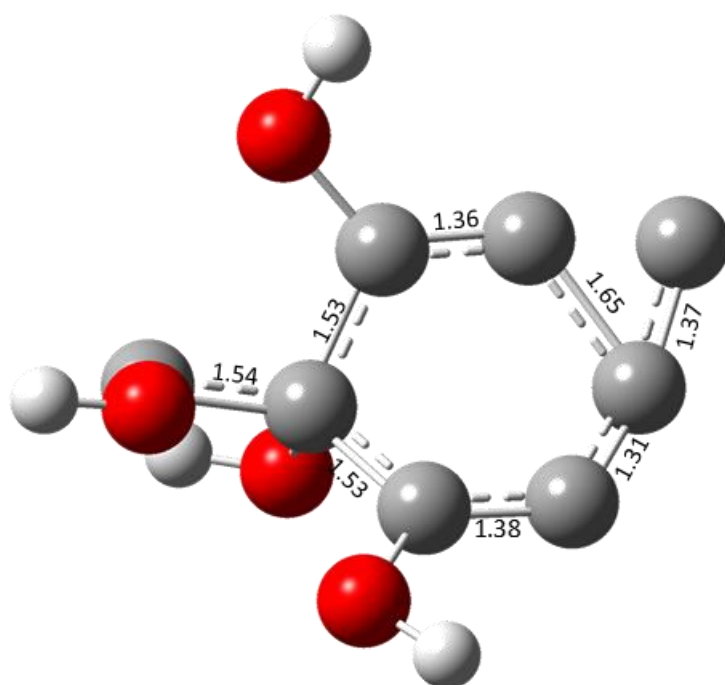


**Figura 1-3.-** Celda unitaria de grafeno optimizada.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

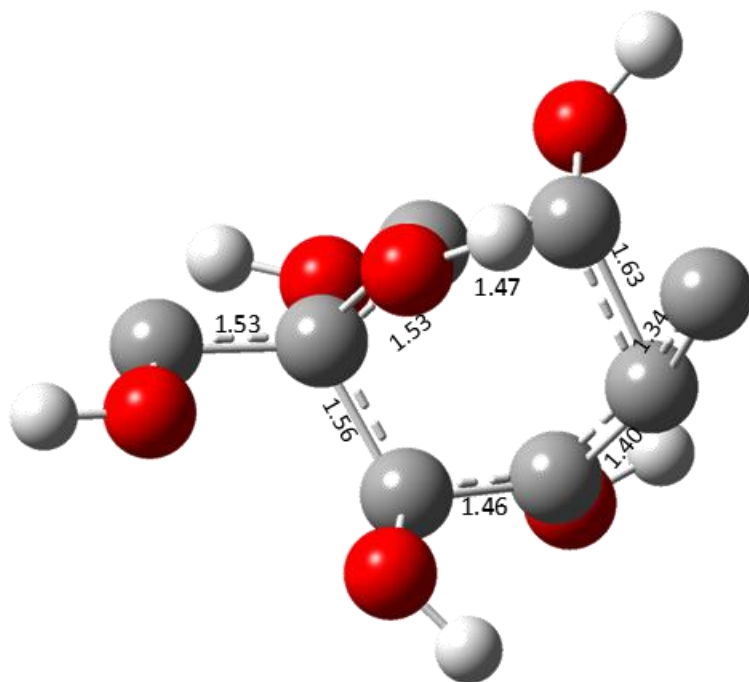
b) Resultados de la optimización geométrica del Óxido de grafeno con grupos hidroxil. A continuación se muestran las estructuras optimizadas: Figura 2-3 (25%), Figura 3-3 (50%), Figura 4-3 (75%) y Figura 5-3 (100%).



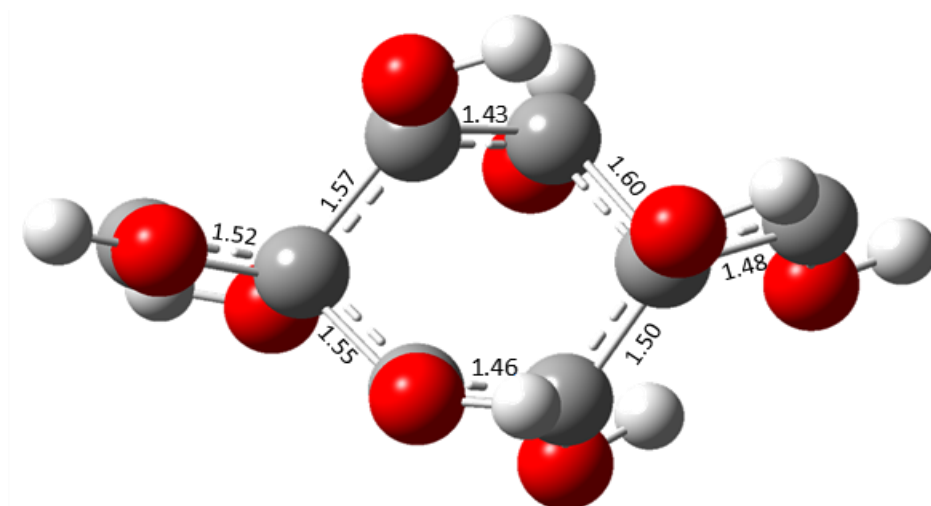
**Figura 2-3.-** GO 25% de cobertura con grupos hidroxil.  
Realizado por: Diego Haro, 2015



**Figura 3-3.-** GO 50% de cobertura con grupos hidroxil.  
Realizado por: Diego Haro, 2015



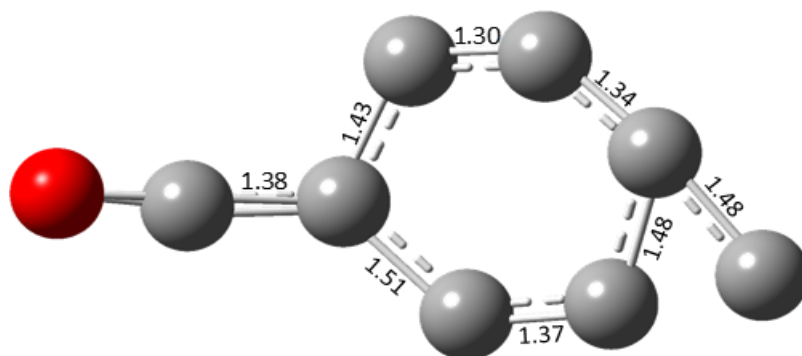
**Figura 4-3.-** GO 75% de cobertura con grupos hidroxil.  
Realizado por: Diego Haro, 2015



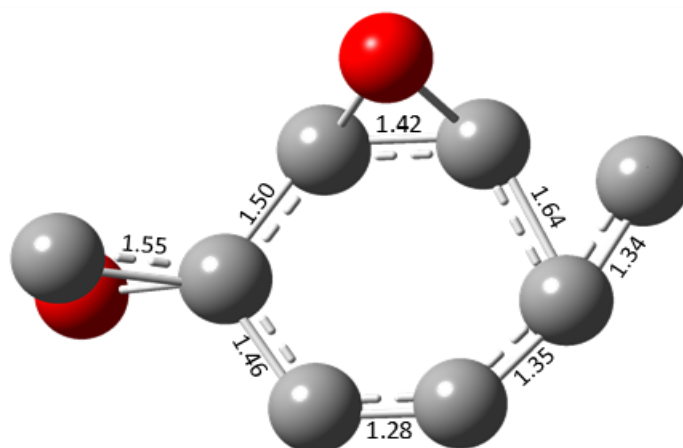
**Figura 5-3.-** GO 100% de cobertura con grupos hidroxil.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

c) Óxido de grafeno con grupos funcionales epóxido. Las estructuras optimizadas de acuerdo a los grados de oxidación se pueden apreciar: Figura 6-3 (25%), Figura 7-3 (50%), Figura 8-3 (75%) y Figura 9-3 (100%).

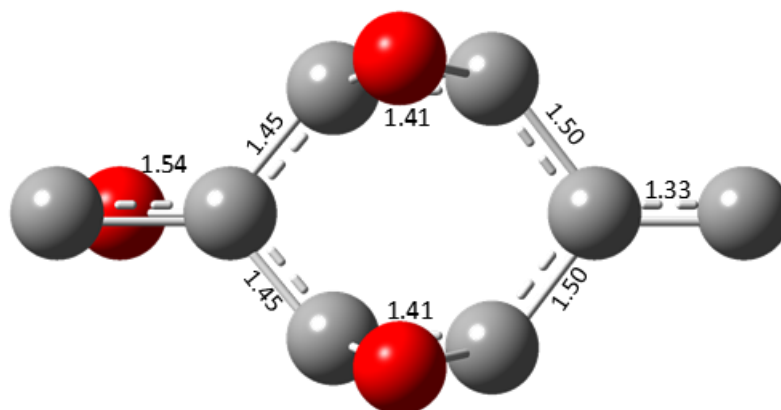




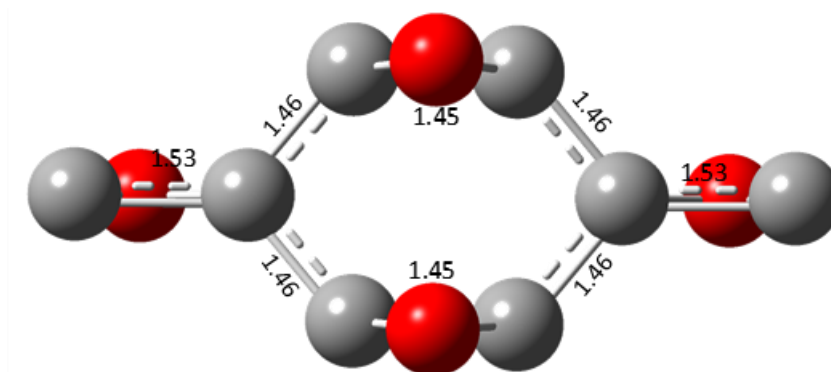
**Figura 6-3.-** GO 25% de cobertura con grupos epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015



**Figura 7-3.-** GO 50% de cobertura con grupos epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

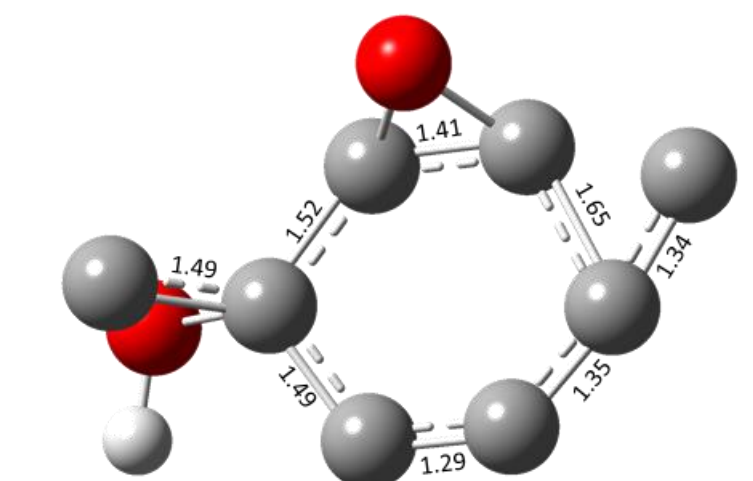


**Figura 8-3.-** GO 75% de cobertura con grupos epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

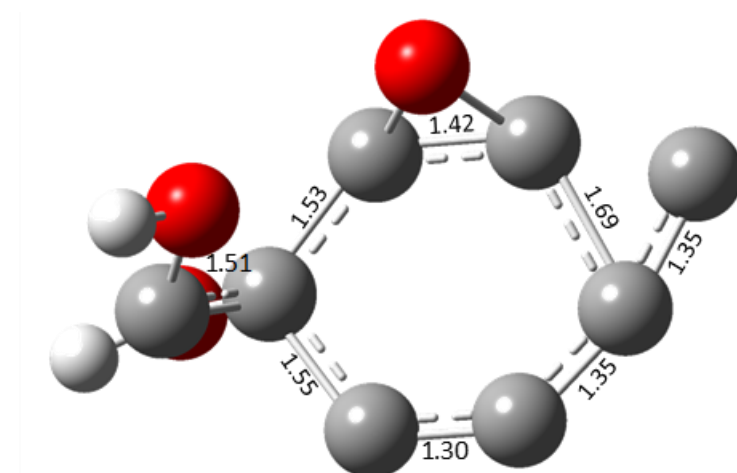


**Figura 9-3.-** GO 100% de cobertura con grupos epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

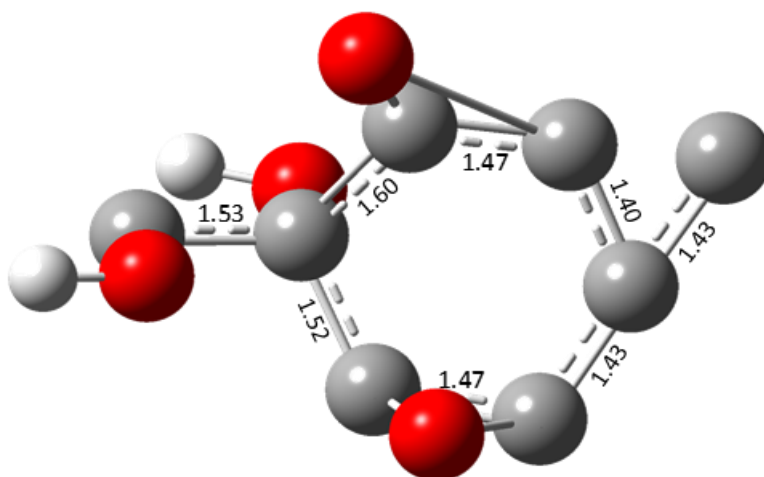
d) Óxido de grafeno con grupos funcionales hidroxil-epóxido. Las estructuras optimizadas se presentan en: Figura 10-3 (37.5%), Figura 11-3 (50%), Figura 12-3 (75%) y Figura 13-3 (100%).



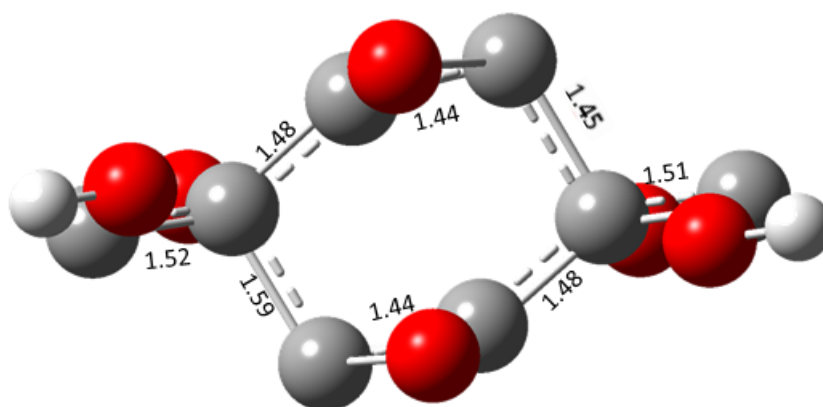
**Figura 10-3.-** GO 37.5% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015



**Figura 11-3.-** GO 50% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015



**Figura 12-3.-** GO 75% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

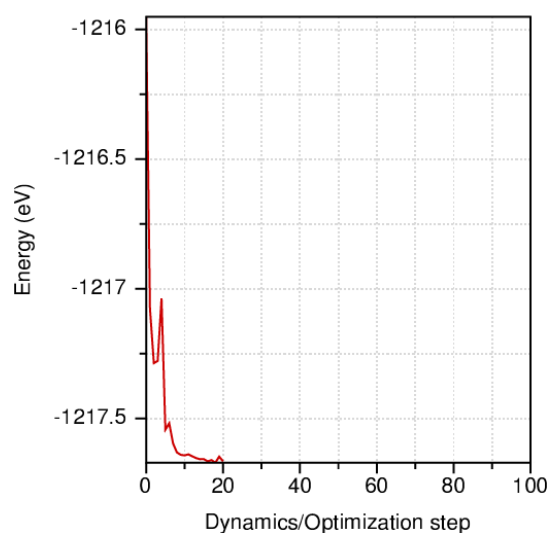


**Figura 13-3.-** GO 100% de cobertura con grupos hidroxil-epóxido.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

En las Figuras 1-3 – 13-3 que corresponden a los resultados de la optimización geométrica del GP y GP, se puede ver como la presencia de grupos funcionales altera fuertemente la forma de la estructura, la distancia entre átomos de carbono y los ángulos internos.

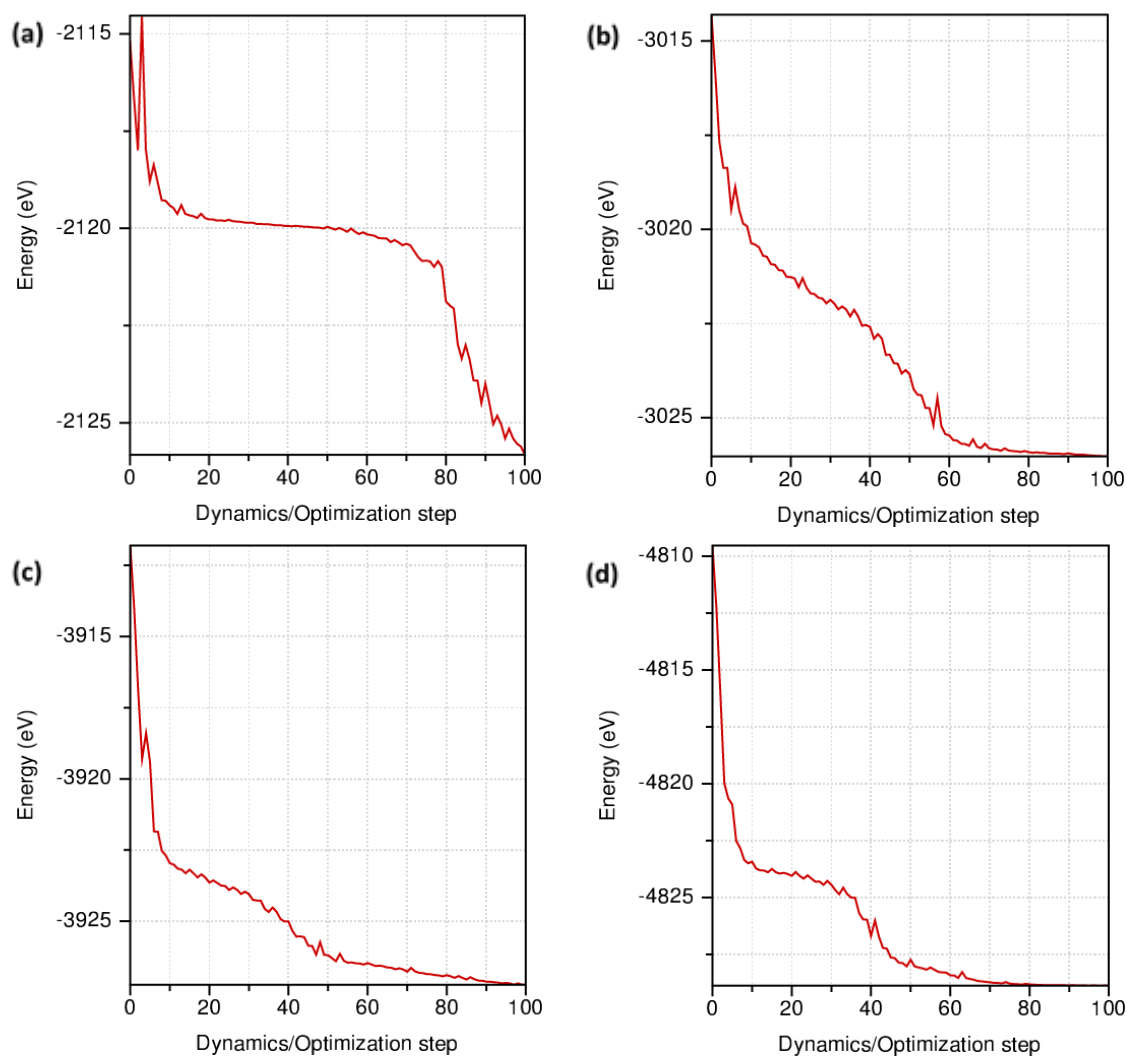
### 3.1.2. *Dinámica de la optimización geométrica*

Las gráficas del proceso dinámico de optimización geométrica de las diferentes estructuras de GP y GO son mostradas en las Figuras 14-3 – 17-3, se puede ver como la energía se minimiza y converge hacia la configuración de más estable en cada paso.



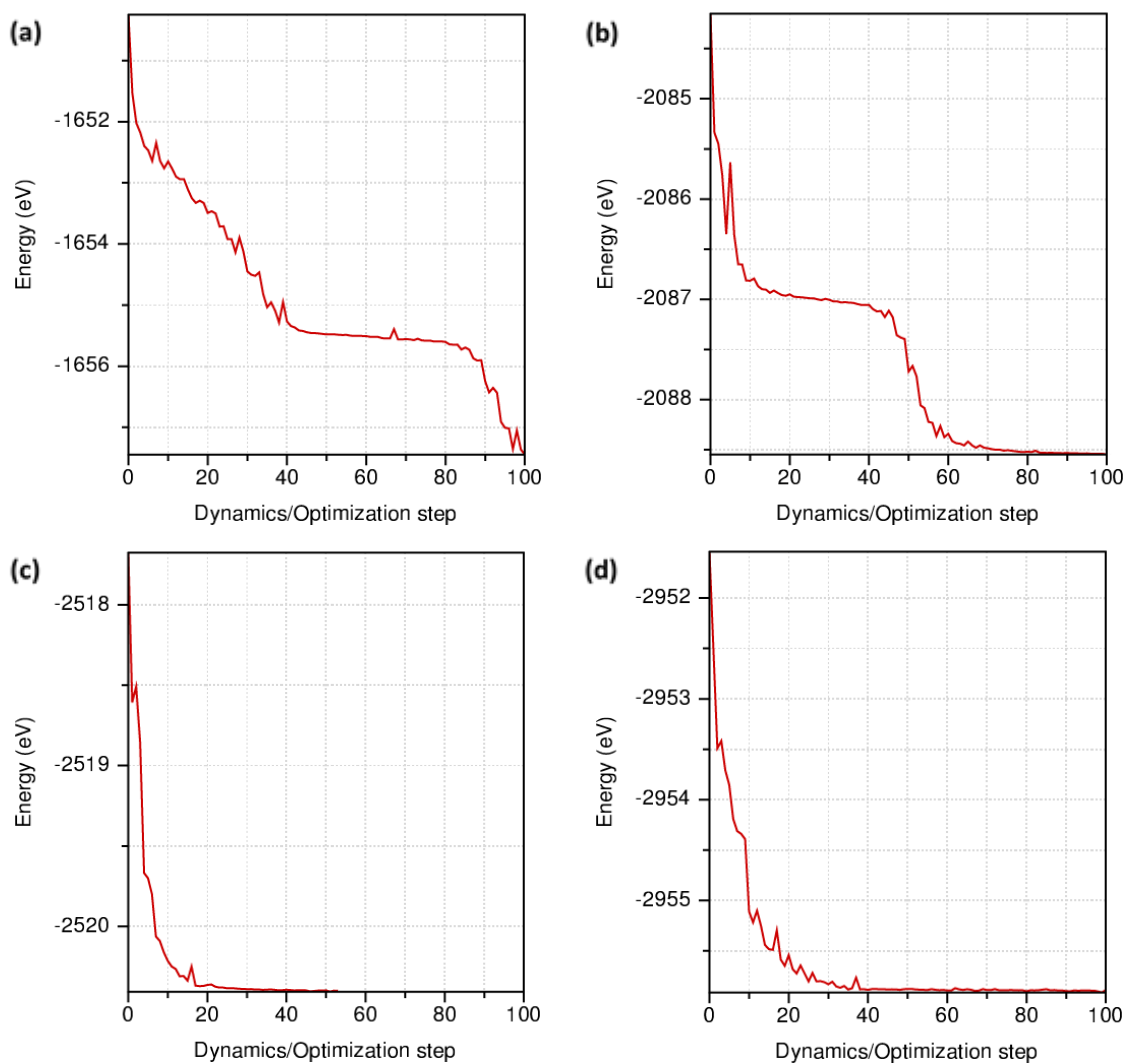
**Figura 14-3.-** Dinámica de la optimización geométrica para el grafeno.

Realizado por: Diego Haro, 2015



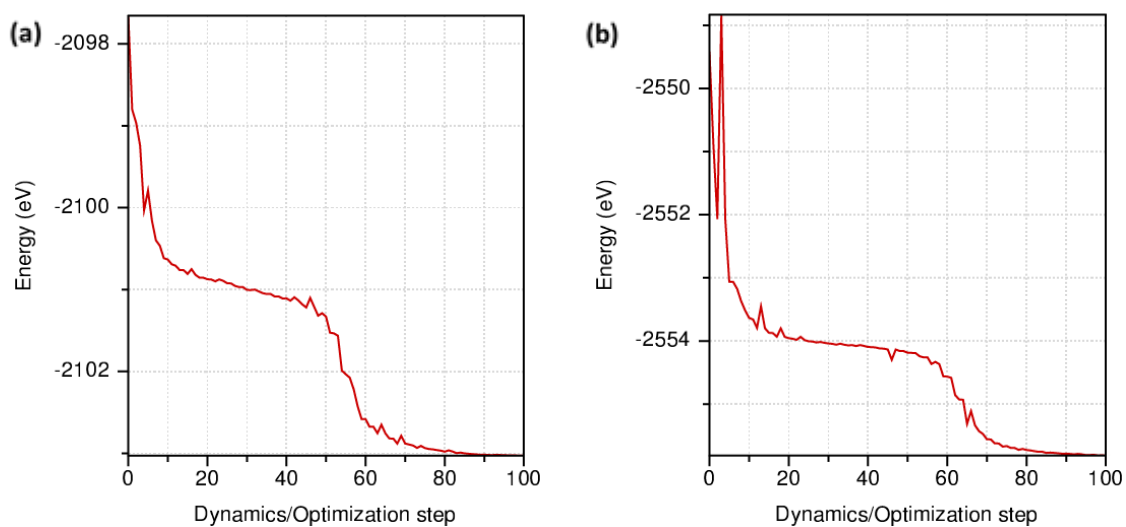
**Figura 15-3.-** Dinámica de optimización geométrica para el GO con grupos funcionales hidroxil con una cobertura de: a) 25% b) 50% c) 75% d) 100%.

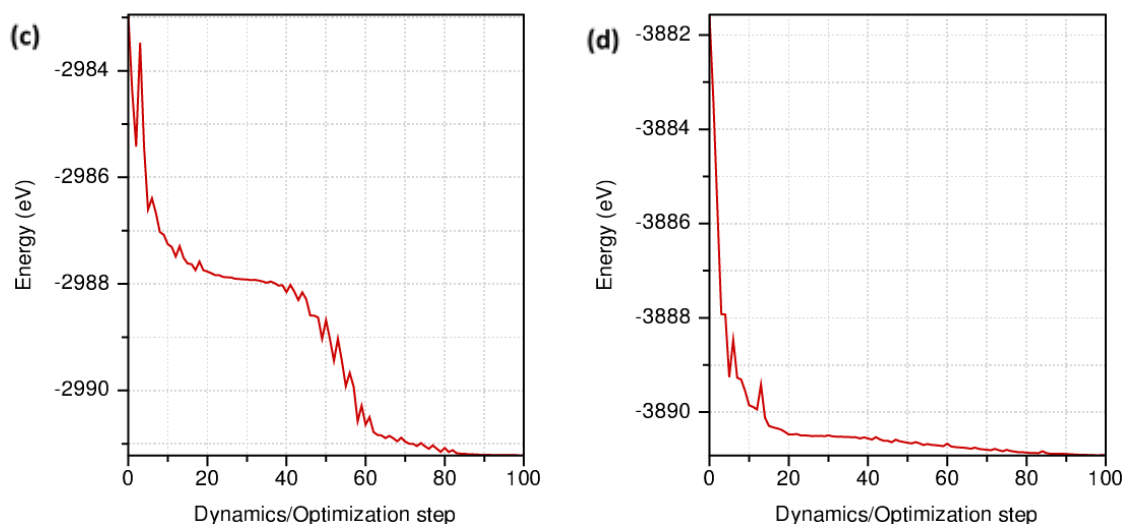
Realizado por: Diego Haro, 2015



**Figura 16-3.-** Dinámica de optimización para el GO con grupos funcionales epóxido con una cobertura de: a) 25% b) 50% c) 75% d) 100%.

Realizado por: Diego Haro, 2015





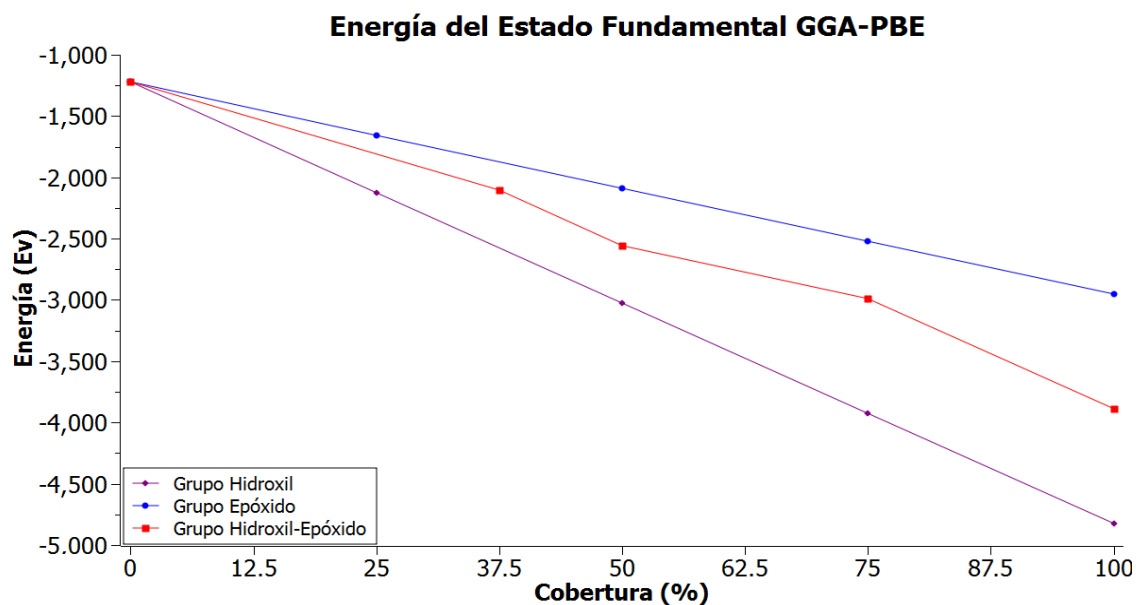
**Figura 17-3.-** Dinámica de optimización para el GO con grupos funcionales hidroxil-epóxido con una cobertura de: a) 37.5% b) 50% c) 75% d) 100%.

Realizado por: Diego Haro, 2015

Las Figuras 14-3 – 17-3 muestran que en la mayoría de los casos 100 interacciones son más que suficientes para lograr la convergencia hacia las estructuras más energéticamente favorables excepto en las Figuras 15a-3 y 16a-3 que corresponden al GO con grupo hidroxil y epóxido con 25% de cobertura respectivamente, donde se ve claramente que este número de interacciones resultó insuficiente, por lo que se recomienda usar un mayor número de interacciones para asegurar la convergencia.

### 3.1.3. *Energía del estado fundamental de las estructuras optimizadas*

La Figura 18-3 muestra la energía de estado fundamental para el GP (0% de cobertura) y los cambios que se producen al ir incrementando la cobertura con los distintos grupos funcionales en el GO. Mientras menor sea la energía del estado fundamental mayor estabilidad tiene la molécula.



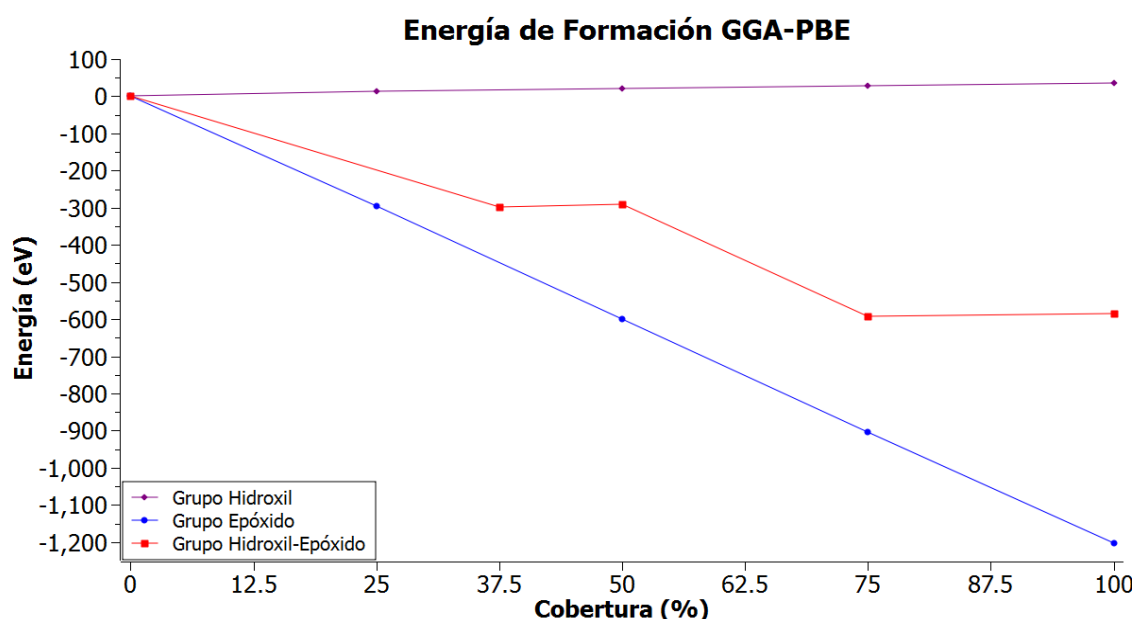
**Figura 18-3.-** Energía del estado fundamental o basal vs la cobertura con grupos funcionales (PBE).

Realizado por: Diego Haro, 2015

En la Figura 18-3 se puede observar que GO con grupos hidroxil es más estable que el GO con hidroxil-epóxido y este a su vez es más estable que el GO con grupos epóxido. De las estructuras funcionalizadas con grupos hidroxil la más estable es aquella con una cobertura del 100%, de aquellas estructuras con grupos epóxido la más estable la que posee una cobertura del 100%, por ultimo de las estructuras cubiertas con grupos hidroxil-epóxido la estructura con una cobertura de 100% es la más estable.

### 3.2. Energía de formación

Se observa la energía en las estructuras de GO a medida que se aumenta la cobertura con grupos funcionales. Valores negativos de energía en este caso significa que se ha requerido energía para formar determinado compuesto, en cambio tener valores positivos significa que el sistema fue capaz de liberar energía durante su formación, se aprecia la energía de formación con respecto a la cobertura véase Figura 23-3.



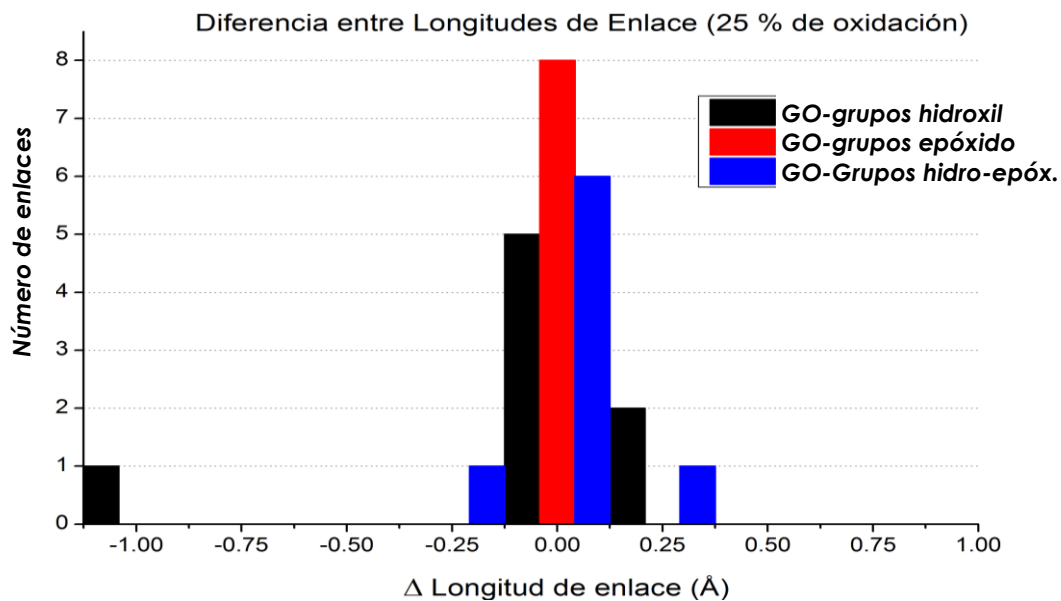
**Figura 19-3.-** Energía de formación del GO vs la cobertura con grupos funcionales (PBE).  
Realizado por: Diego Haro, 2015

En la Figura 19-3 se observa que las estructuras de GO con grupos funcionales hidroxil incluso han liberado una pequeña cantidad de energía durante su formación, en cambio que las estructuras de GO con grupos funcionales epóxido son aquellas que han requerido la mayor cantidad de energía para su formación, la estructuras de GO con grupos funcionales hidroxil-epóxido se encuentran en un estadio intermedio. Lo anteriormente mencionado nos lleva a concluir que las estructuras de GO con grupos funcionales hidroxil se formarán más fácilmente y habrá una mayor concentración de estos en la estructura de GO, en segundo lugar se encuentra el GO con grupos funcionales hidroxil-epóxido, y por último en una menor concentración tendremos GO con grupos funcionales epóxido.

### 3.3. Longitud de enlace carbono-carbono en el óxido de grafeno

Los valores de la longitud de enlace carbono-carbono encontrados en la optimización geométrica están representados en los siguientes histogramas los cuales muestras la distribución de la diferencia de longitudes de enlace carbono-carbono entre el valor experimental y el valor simulado véase Figura 20-3 – 23-3. En el caso ideal, es decir cuando el valor simulado y el valor experimental son iguales, se debe obtener  $\Delta L_i = 0$ , valores diferentes al caso ideal significa perdida en la estructura original del grafeno.

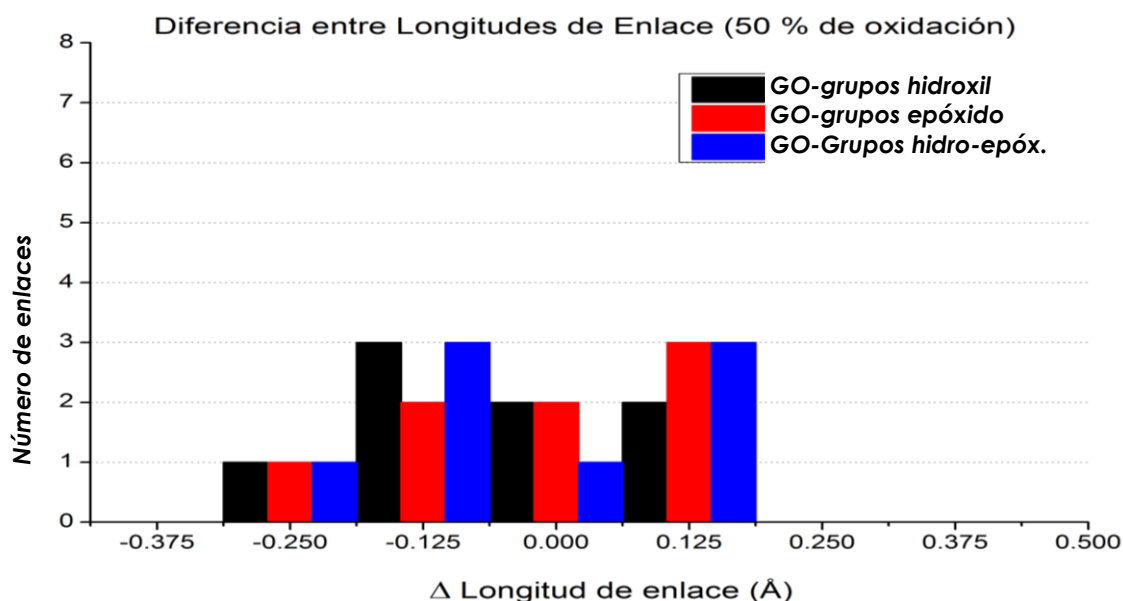




**Figura 20-3.-** Distribución de la diferencia de longitud de enlace C-C del GO funcionalizado 25%  
Realizado por: Diego Haro, 2015

La gráfica de distribución Figura 20-3, muestra que el 100% de los enlaces del óxido de grafeno funcionalizado con grupos epóxido posee un  $\Delta L_i \approx 0$ , el 75% de los de los enlaces del óxido de grafeno funcionalizado con grupos epóxido e hidroxil posee un  $\Delta L_i \approx 0$  y el 62.5% de los enlaces del óxido de grafeno oxidado con grupos hidroxilo posee un  $\Delta L_i \approx 0$ .

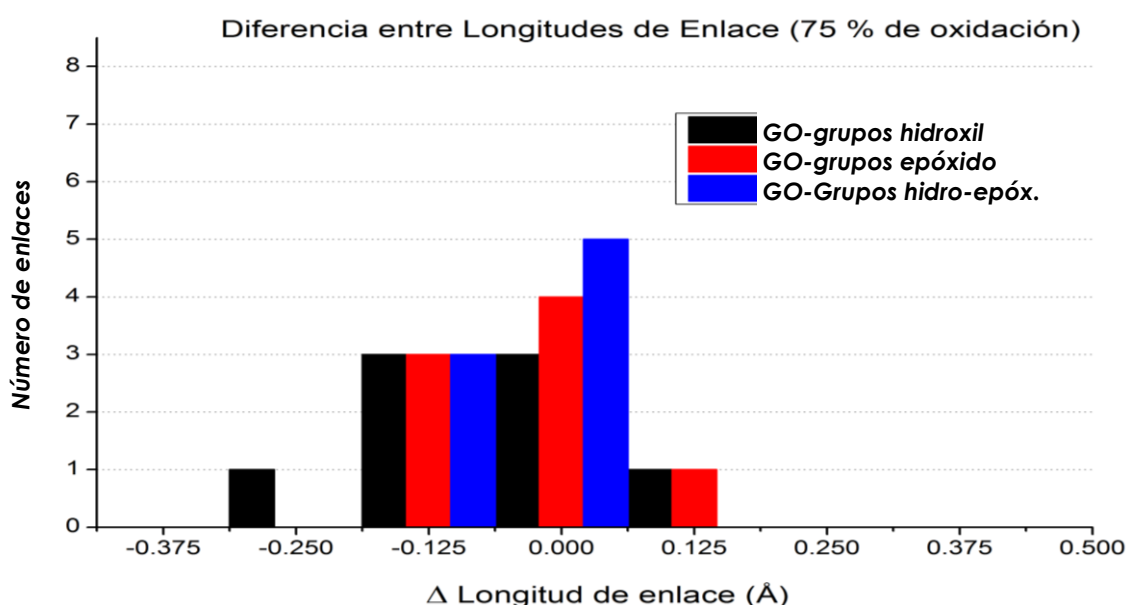
Como resultado tenemos que el óxido de grafeno al 25% con grupos epóxido conserva su estructura en un 100%. El óxido de grafeno al 37.5% con grupos epóxido e hidroxilo conserva un 75% de su estructura intacta. El óxido de grafeno al 25% con grupos hidroxilo conserva un 62.5% de su estructura intacta.



**Figura 21-3.-** Distribución de la diferencia longitud de enlace C-C del GO funcionalizado 50%.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

La gráfica de distribución Figura 21-3 muestra que el 25% de los enlaces del óxido de grafeno funcionalizado con grupos epóxido posee un  $\Delta L_i \approx 0$ , el 25% de los de los enlaces del óxido de grafeno funcionalizado con grupos epóxido e hidroxil posee un  $\Delta L_i \approx 0$  y el 12.5% de los enlaces del óxido de grafeno oxidado con grupos hidroxil posee un  $\Delta L_i \approx 0$ .

Tenemos que el óxido de grafeno funcionalizado al 50% con grupos epóxido solamente conserva el 25% de su estructura original. El óxido de grafeno funcionalizado al 50% con grupos epóxido e hidroxilo conserva un 25% de su estructura intacta. El óxido de grafeno funcionalizado al 50% con grupos hidroxilo conserva un solo enlace de su estructura intacto, es decir el 12.5%.

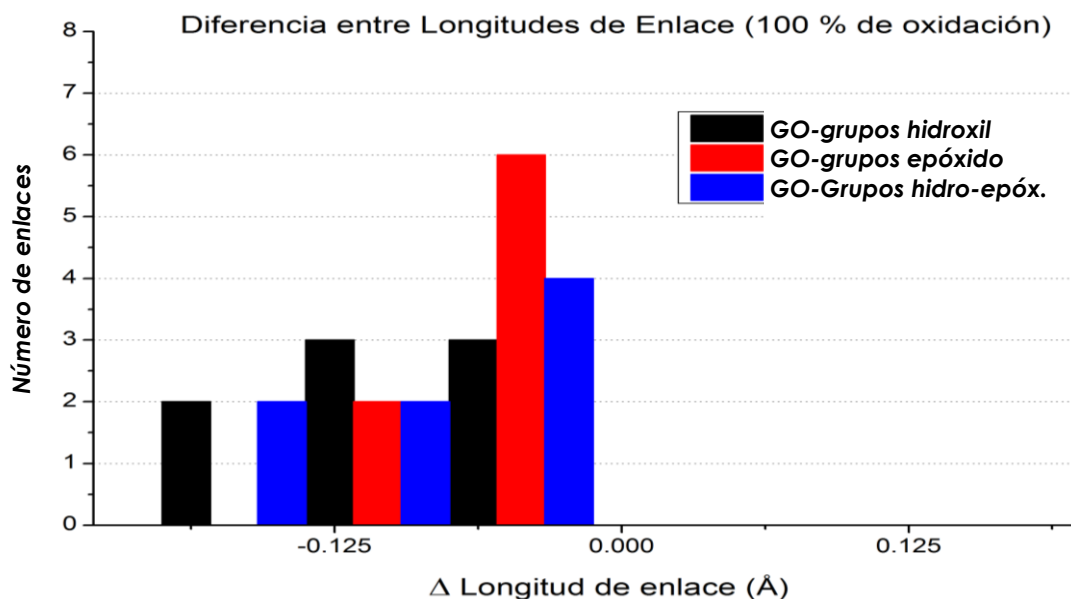


**Figura 22-3.-** Distribución de la diferencia de longitud de enlaces C-C del GO funcionalizado 75%.

Realizado por: Diego Haro, 2015

La gráfica de distribución Figura 22-3 muestra que el 50% de los enlaces del óxido de grafeno funcionalizado con grupos epóxido posee un  $\Delta L_i \approx 0$ , el 62.5% de los de los enlaces del óxido de grafeno funcionalizado con grupos epóxido e hidroxil poseen un  $\Delta L_i \approx 0$  y el 37.5% de los enlaces del óxido de grafeno funcionalizado con grupos hidroxilo posee un  $\Delta L_i \approx 0$ .

Como resultado tenemos que el óxido de grafeno funcionalizado al 75% con grupos epóxido conserva el 50% de su estructura original. El óxido de grafeno funcionalizado al 75% con grupos epóxido e hidroxilo conserva un 62.5% de su estructura intacta. El óxido de grafeno funcionalizado al 75% con grupos hidroxilo conserva el 37.5% de su estructura intacta.



**Figura 23-3.-** Distribución de la diferencia de longitud de enlaces C-C del GO funcionalizado 100%.

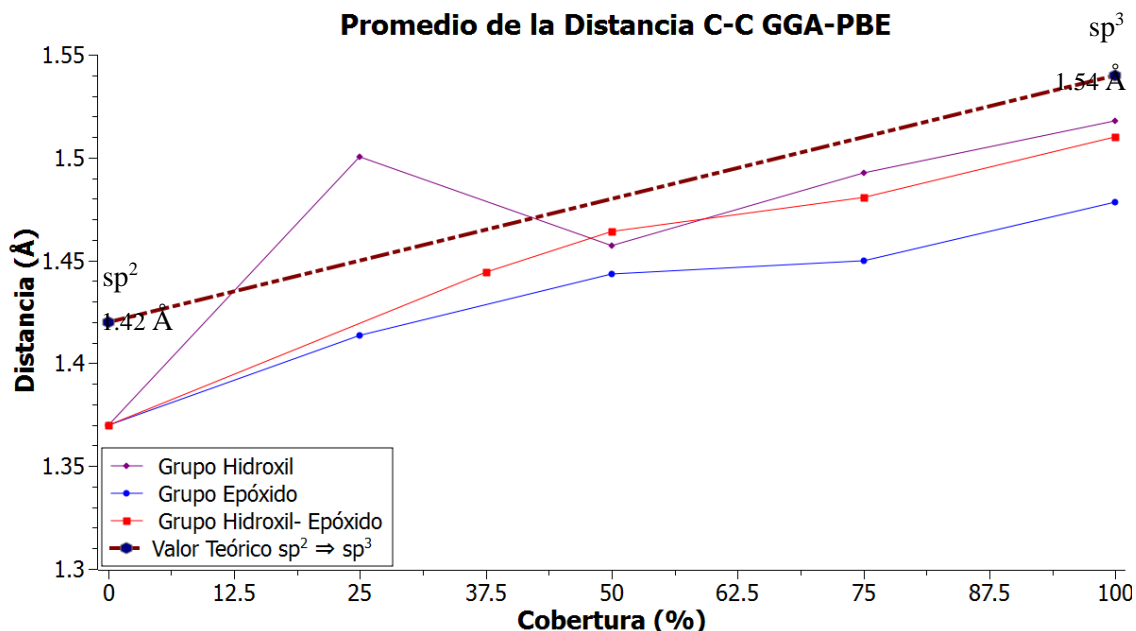
Realizado por: Diego Haro, 2015

La gráfica de distribución Figura 23-3 muestra que el 0% de los enlaces del óxido de grafeno funcionalizado con grupos epóxido posee un  $\Delta L_i \approx 0$ , el 0% de los de los enlaces del óxido de grafeno funcionalizado con grupos epóxido e hidroxilo posee un  $\Delta L_i \approx 0$  y el 0% de los enlaces del óxido de grafeno funcionalizado con grupos hidroxilo posee un  $\Delta L_i \approx 0$ .

El óxido de grafeno funcionalizado al 100% con grupos epóxido no conserva su estructura original. El óxido de grafeno funcionalizado al 100% con grupos epóxido e hidroxilo no conserva su estructura original. El óxido de grafeno funcionalizado al 100% con grupos hidroxilo no conserva su estructura original.

Al comparar los datos de la distancia de enlace carbono-carbono obtenida en este trabajo con los datos obtenidos experimentalmente se deduce lo siguiente: (i) La estructura que no se ve afectada en su estructura es el óxido de grafeno funcionalizado con grupos epóxido al 25%. (ii) Todos los compuestos de óxido de grafeno funcionalizadas al 100% con cualquiera de los grupos funcionales propuestos cambian su estructura original. (iii) El grupo funcional que menos afecta a la estructura del óxido de grafeno es el grupo epóxido, aumentado su agresividad con el incremento del porcentaje de oxidación. (iv) El grupo funcional de mayor agresividad en la estructura del óxido de grafeno es el grupo hidroxilo en todos los porcentajes de oxidación.

Adicionalmente un gráfico de tendencias es presentado véase Figura 27-3, en este se compara el valor teórico de la distancia carbono-carbono de acuerdo al tipo de hibridación con el promedio de la distancia de cada estructura a distintos niveles oxidación.



**Figura 24-3.-** Promedio de las distancias de enlace C-C en el GO vs la cobertura con grupos funcionales (PBE). La línea entrecortada muestra una tendencia teórica al aumentar la cobertura.

Realizado por: Diego Haro, 2015

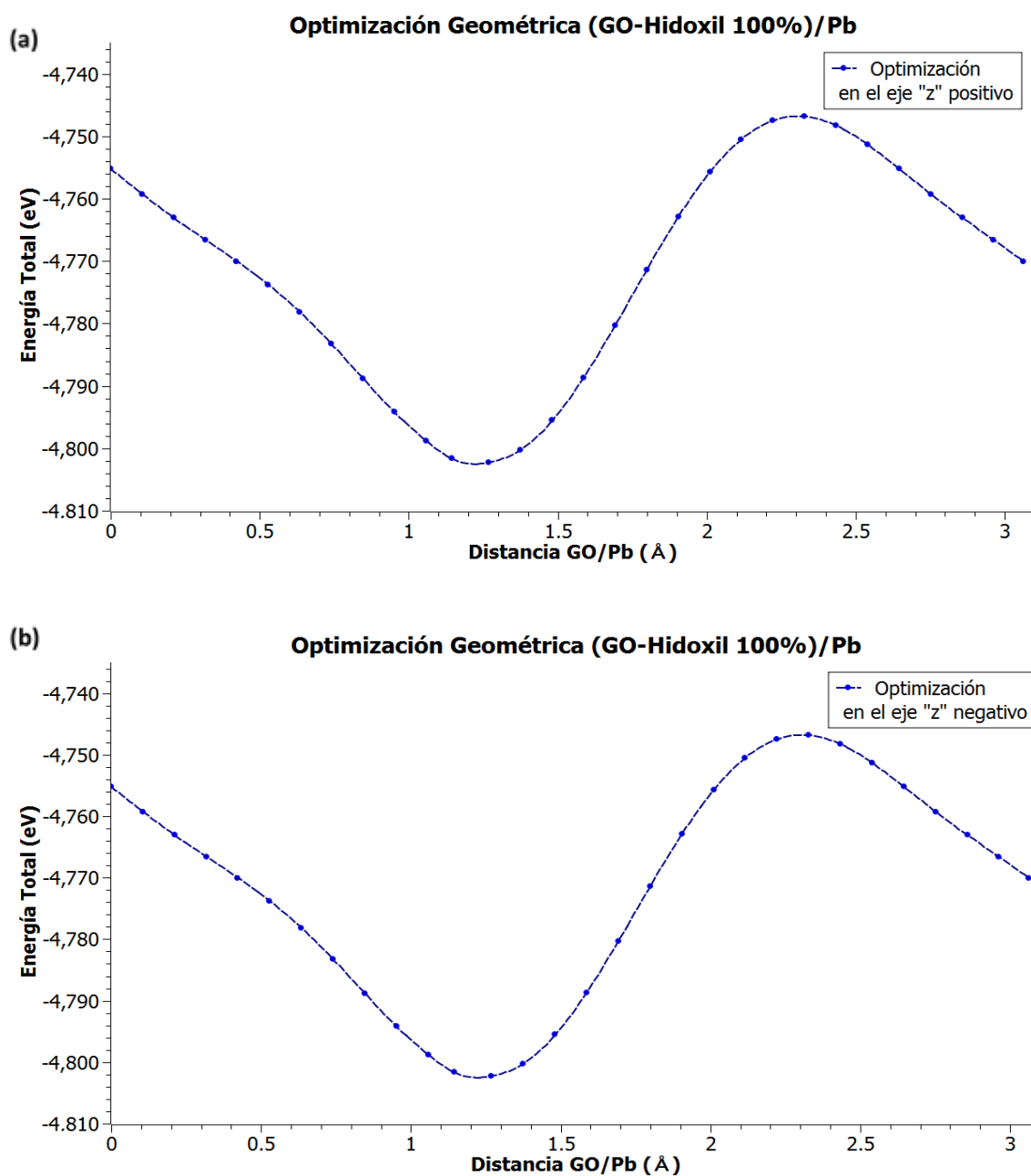
En la Figura 24-3 se observa que la distancia de enlace tiende a ser mayor a medida que se aumenta la cobertura con grupos funcionales lo cual es debido a la pérdida de la hibridación  $sp^2$  dando paso a una hibridación del tipo  $sp^3$  en acuerdo con reportes teóricos. Podemos decir que, lo que nos muestra es que existe una relación de proporcionalidad directa entre el grado de oxidación y la longitud de enlace. El método computacional empleado en este trabajo subestima el valor esperado para casi la totalidad de los casos. La gráfica muestra los mismos cálculos pero usando el funcional LDA se presentan en el ANEXO E.

### 3.4. Elección de las estructuras para la interacción con plomo

Se toma las estructuras optimizadas más estables de GO, es decir con la menor energía del estado fundamental. Tenemos que las estructuras más estables de GO para los diferentes tipos GO son: GO cubierto con grupos hidroxil al 100 %, GO con grupos epóxido al 100% y GO funcionalizado con grupos hidroxil-epóxido al 100%. Sobre estas estructuras se realiza la interacción con el plomo elemental. La optimización geométrica de estas estructuras se realiza a lo largo del eje z, esto permite hallar aquella distancia a la cual se minimice la energía del sistema.

### 3.5. Optimización geométrica del óxido de grafeno con plomo

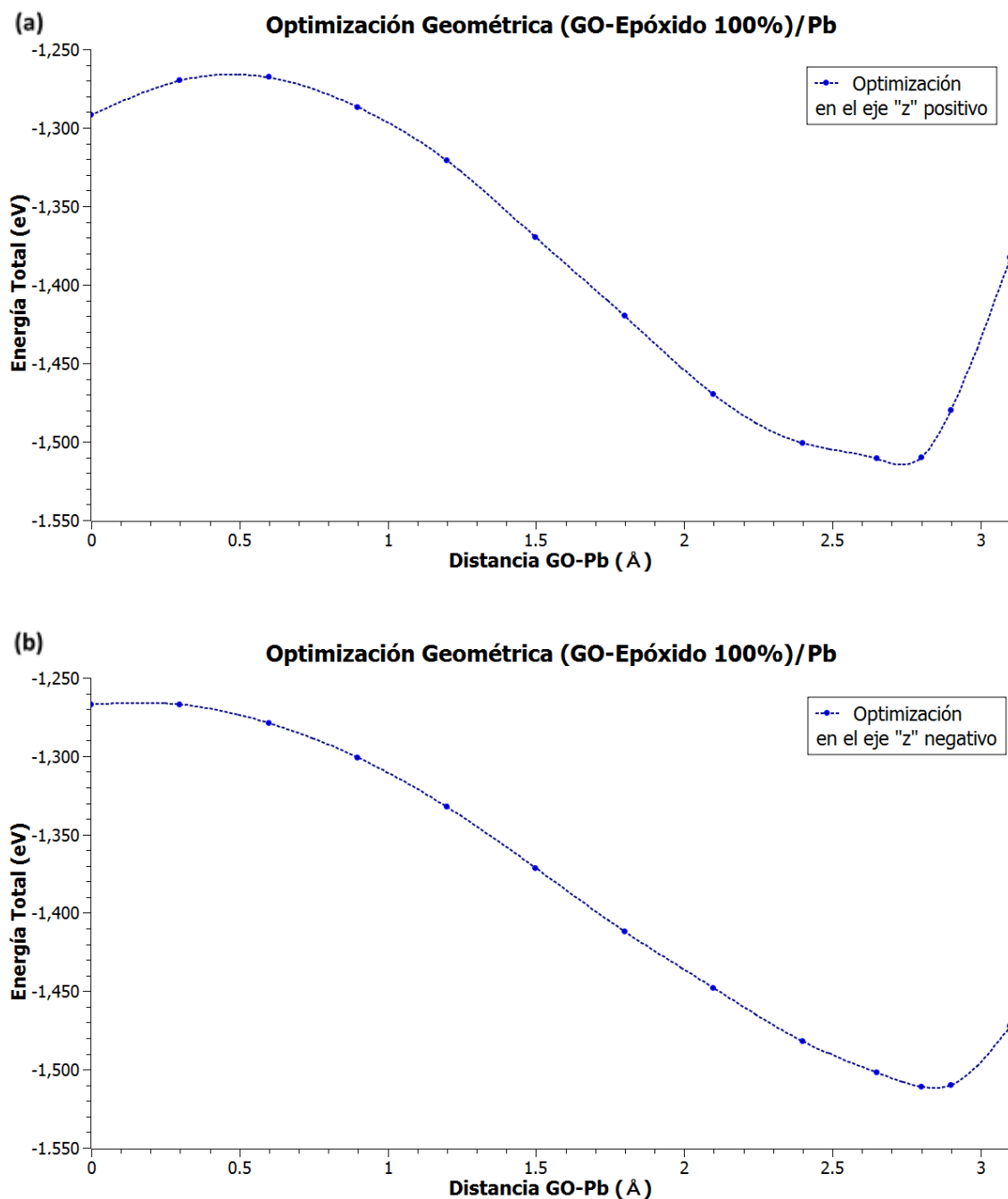
Los resultados de la interacción del GO con plomo son mostrados, para el efecto tenemos las gráficas de la optimización geométrica del GO en el eje “z”. Esta son gráficas de la distancia con respecto a la energía, lo que buscamos con esto es encontrar aquella distancia en la cual la energía total del sistema este minimizada véase Figuras 25-3 – 27-3.



**Figura 25-3.-** Optimización geométrica del GO con grupos funcionales hidroxil al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.

Realizado por: Diego Haro, 2015

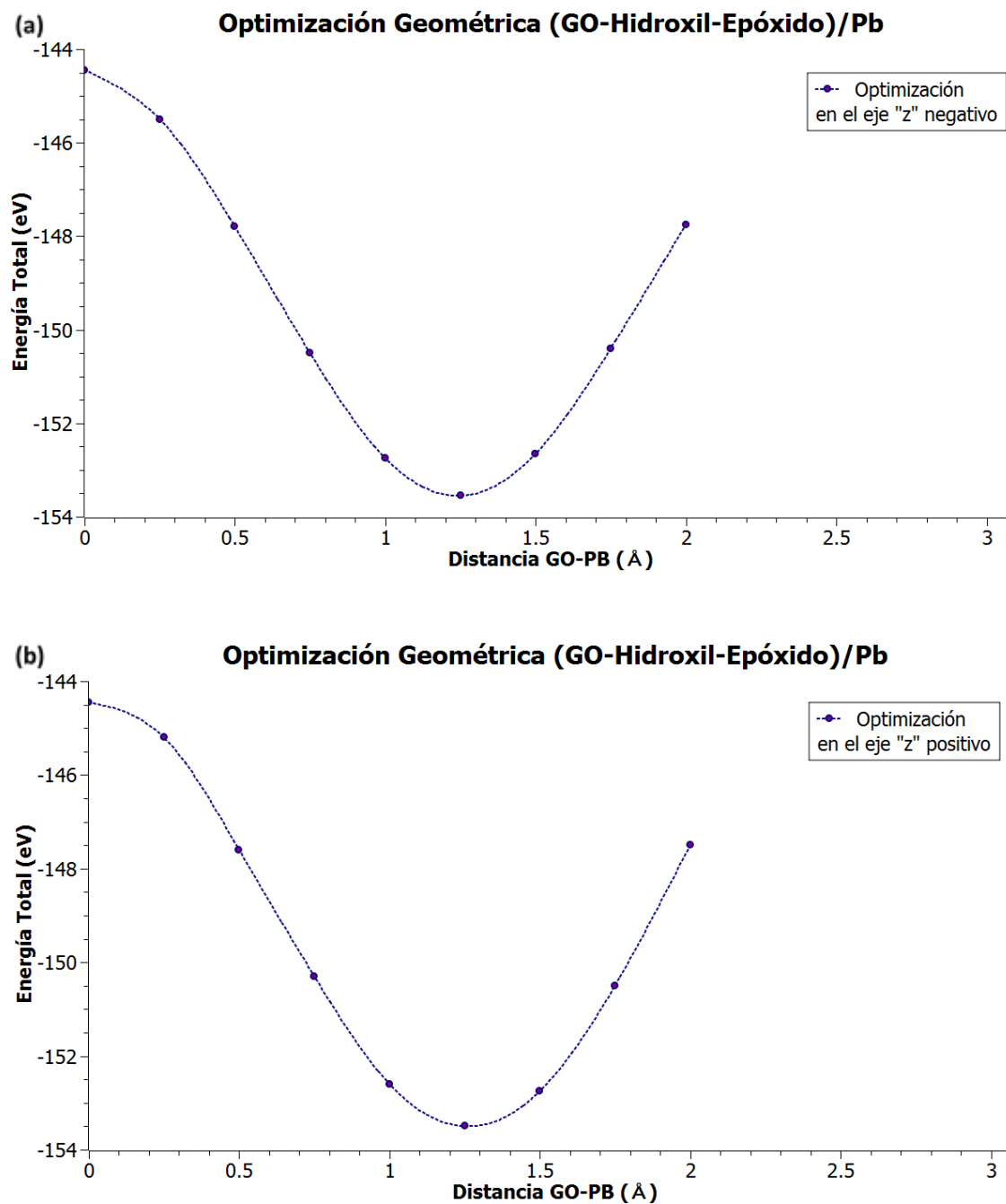
En la Figura 25-3 se puede ver que, en ambos casos la distancia en la cual la energía está minimizada es aproximadamente a  $1.27\text{\AA}$ , debido a que los grupos hidroxil están distribuidos simétricamente en la estructura.



**Figura 26-3.-** Optimización geométrica del GO con grupos funcionales epóxido al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.

Realizado por: Diego Haro, 2015

En la Figura 26-3 se puede apreciar que la distancia en la cual la energía es minimizada es aproximadamente 2.75 Å para el eje z positivo y 2.84 Å para el eje z negativo, debido a que los átomos del grupo epóxido en esta estructura no están distribuidos simétricamente en la estructura.



**Figura 27-3.-** Optimización geométrica del GO con grupos funcionales hidroxil-epóxido al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.

Realizado por: Diego Haro, 2015

En la Figura 27-3 se puede apreciar que la distancia en la cual la energía es minimizada es aproximadamente 1.25 Å para el eje z positivo y 1.25 Å para el eje z negativo.

Los valores precisos de la optimización geométrica se pueden resumir en la tabla 1-3, donde es posible apreciar la distancia GO-plomo a la cual la energía del sistema esta minimizada, así como la energía del complejo GO-plomo a esa misma distancia.

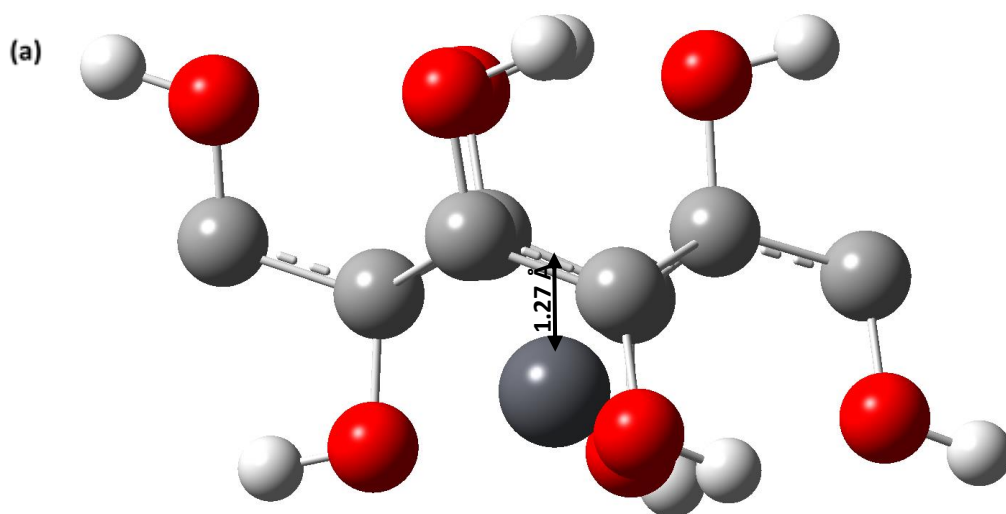
**Tabla 1-3.-** Resultados de la optimización geométrica GO/Pb.

Compuesto	Ubicación	Distancia (Å)	Energía Total GO-Pb (eV)
(GO-Hidroxil 100%)/Pb	Eje +z	1.27026	<b>-4802.2791</b>
	Eje - z	1.27026	<b>-4802.2867</b>
(GO-Epóxido 100%)/Pb	Eje +z	2.74588	-1516.4909
	Eje -z	2.84316	-1515.2645
(GO-Hidroxil-Epóxido 100%)/Pb	Eje +z	1.25153	-153.5522
	Eje -z	1.25153	-153.5522

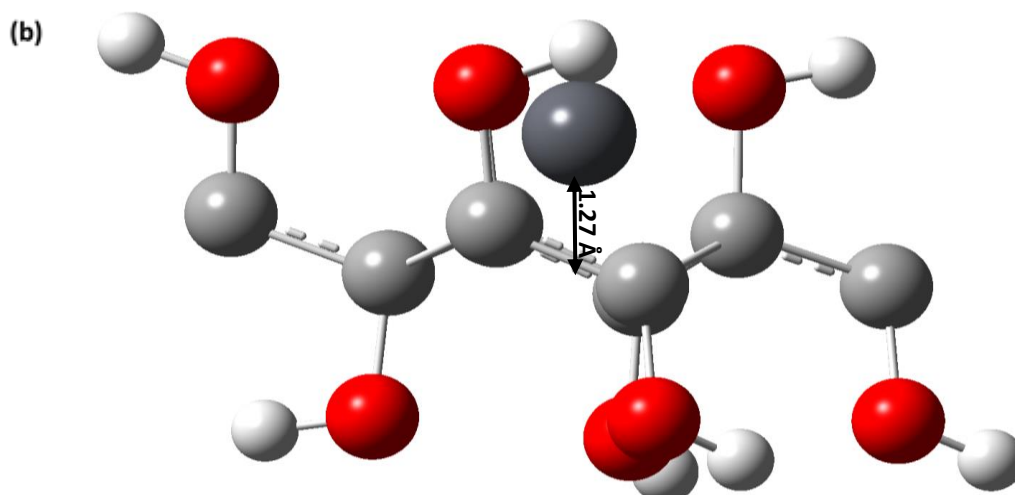
Realizado por: Diego Haro, 2015

En general todas las estructuras probadas tienen la capacidad para adsorber plomo a cierta distancia de la estructura como se aprecia en la Tabla 1-3, además se puede apreciar que la estructura más óptima para adsorber plomo es el GO con grupos funcionales hidroxil al 100% debido a que la energía total del complejo GO-Plomo está minimizada con respecto a las demás, curiosamente esta estructura resulta ser la estructura con la menor energía del estado fundamental de todas las estructuras, es decir la más estable, y la que requiere la menor cantidad de energía para su formación. La segunda mejor estructura para adsorber plomo es el GO con grupos funcionales epóxido y, la estructura menos eficiente realizando este trabajo es el GO con grupos funcionales hidroxil-epóxido.

En las Figuras 28-3 – 30-3 se puede apreciar las estructuras resultantes de la interacción del óxido de grafeno con el plomo junto con las distancias entre el óxido de grafeno y el plomo resultantes las cuales son mostradas en la Tabla 1-3.

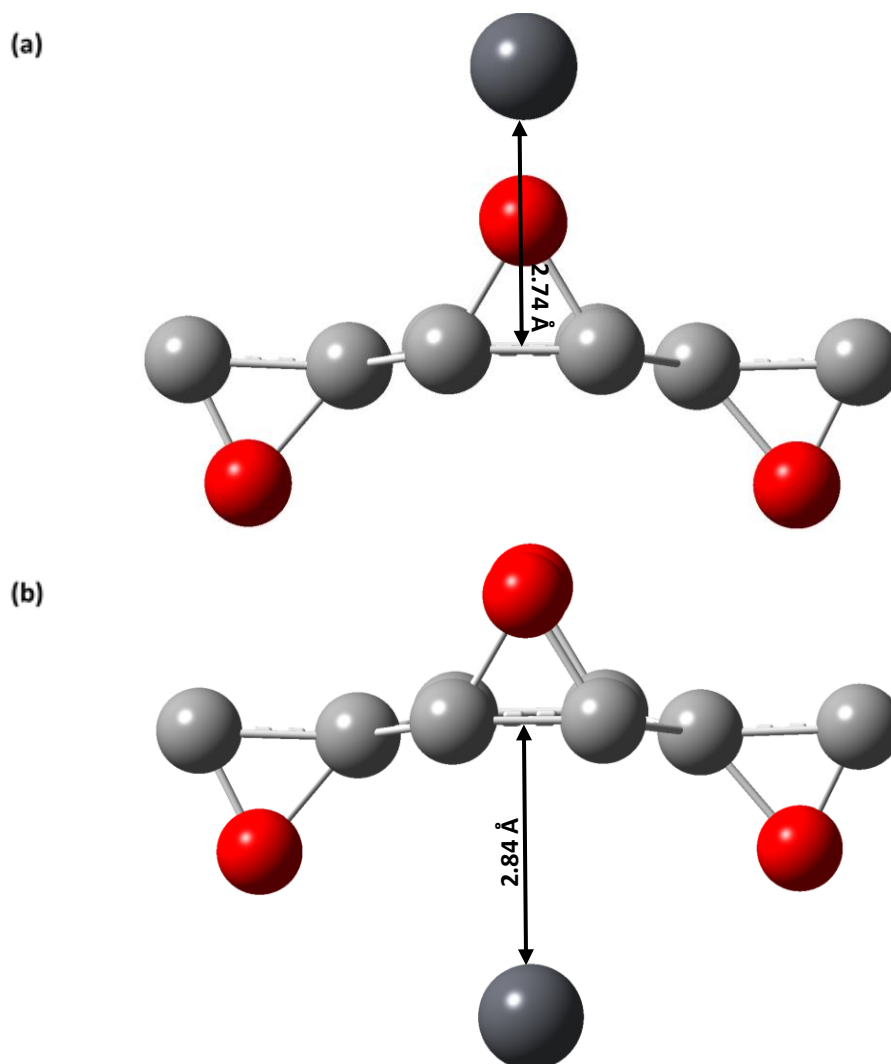






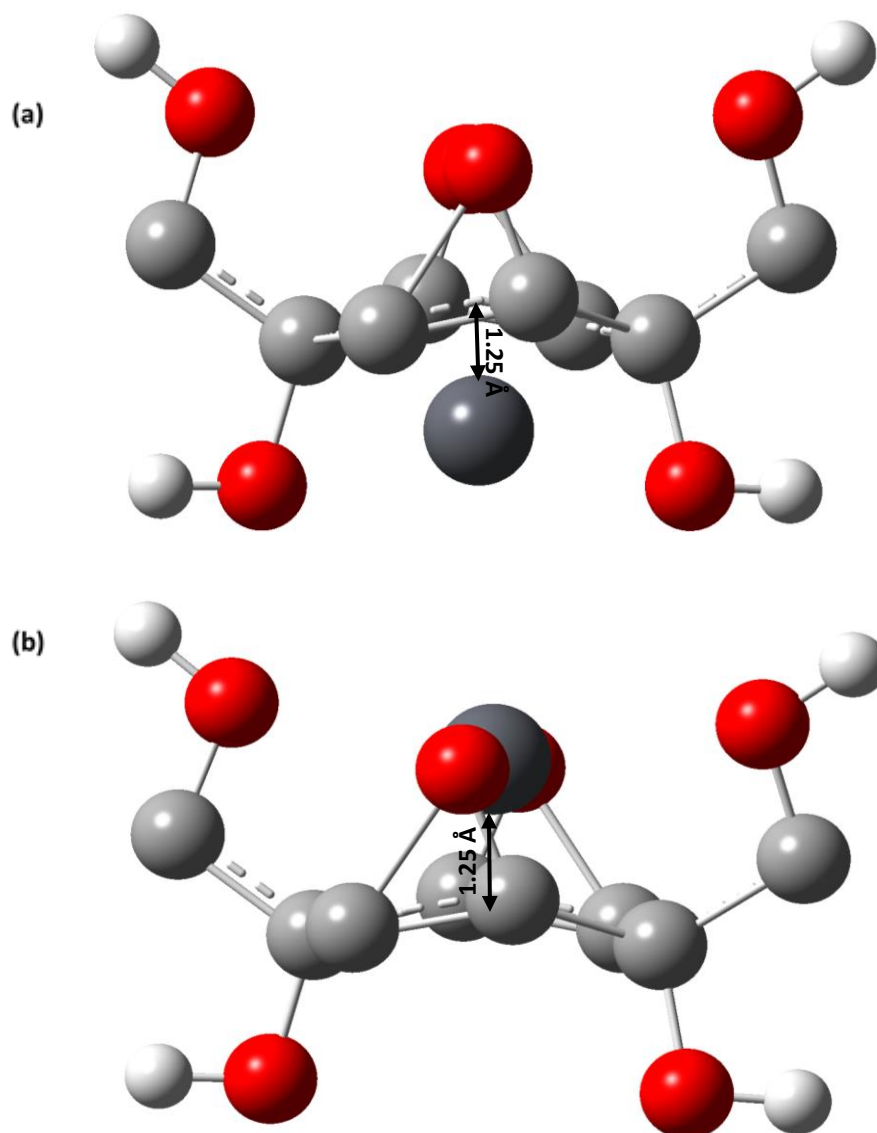
**Figura 28-3.-** Optimización geométrica del GO con grupos funcionales hidroxil al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.

Realizado por: Diego Haro, 2015



**Figura 29-3.-** Optimización geométrica del GO con grupos funcionales epóxido al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.

Realizado por: Diego Haro, 2015

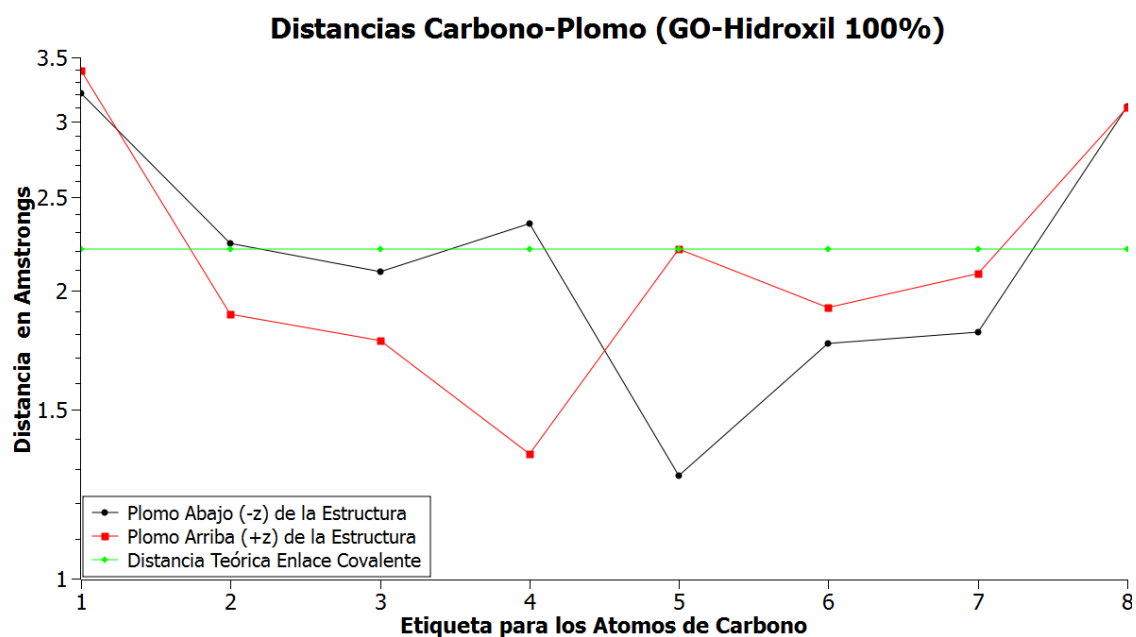


**Figura 30-3.-** Optimización geométrica del GO con grupos funcionales hidroxil-epóxido al 100% de cobertura en a) el eje z positivo b) en el eje z negativo.

Realizado por: Diego Haro, 2015

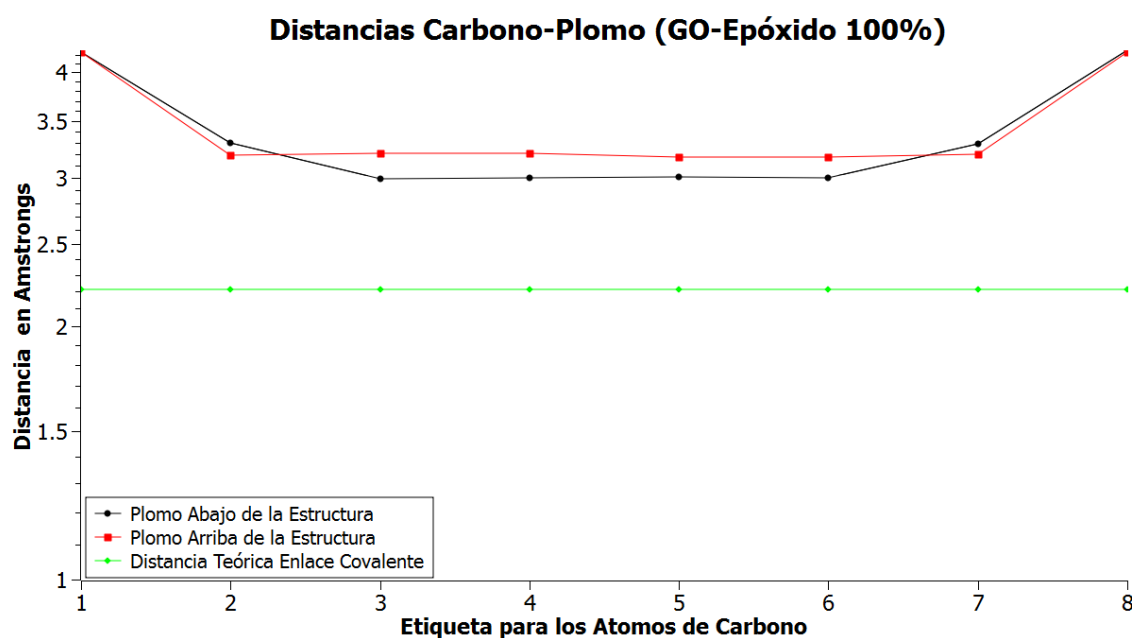
### 3.6. Longitud de enlace carbono-plomo

Se analiza la naturaleza del enlace del proceso de adsorción del plomo a la estructura de carbono, a partir de las medidas entre cada carbono-plomo de las estructuras resultantes de las Figuras 28-3 – 30-3 y las distancias covalentes teóricas descritas en el capítulo metodología. Las gráficas de las distancias carbono-plomo obtenido y la distancia teórica para el enlace covalente se aprecian en las Figuras 31-3 – 33-3.



**Figura 31-3.-** Distancia carbono-plomo para el GO con grupos hidroxil al 100% de cobertura.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

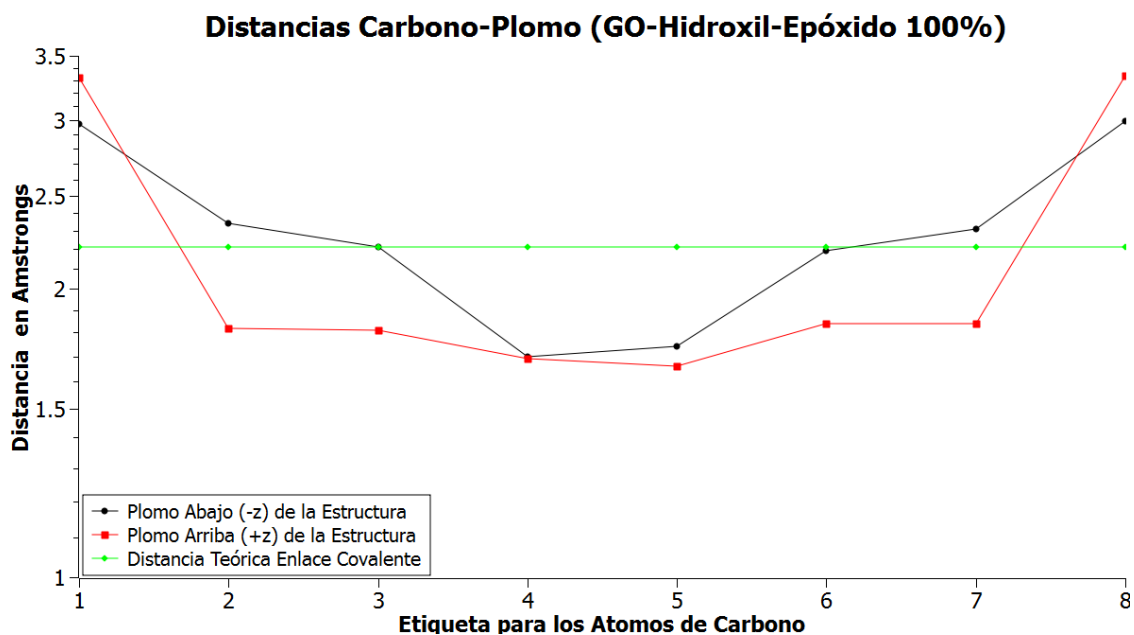
En la figura Figuras 31-3 se puede observar que para el caso de la estructura optimizada en el eje z positivo y z negativo, el 75% de enlaces carbono-plomo están en el rango de la distancia teórica de enlace covalente, mientras que el restante 25% están más alejadas y para estas el tipo de interacción es del tipo de Van der Waals.



**Figura 32-3.-** Distancia carbono-plomo para el GO con grupos epóxido al 100% de cobertura.  
Realizado por: Diego Haro, 2015

En la figura Figuras 32-3 se puede apreciar que para las estructuras optimizadas en las coordenadas z positivo y negativo el 100% de los enlaces carbono-plomo están alejados de la distancia teórica

de enlace covalente, en esta estructura el plomo esta enlazado al GO mediante la interacción débil de Van der Waals.



**Figura 33-3.-** Distancia carbono-plomo para el GO con grupos hidroxil-epóxido al 100% de cobertura.

Realizado por: Diego Haro, 2015

En la figura Figuras 33-3 de las estructuras optimizadas en el eje z positivo y z negativo se puede notar que el 75% de enlaces carbono-plomo están en el rango de la distancia teórica de enlace covalente, mientras que el restante 25% tienen una interacción es del tipo de Van der Waals.

En las figuras Figuras 31-3 y 33-3 correspondiente al GO con grupos hidroxil (100%) e hidroxil-epóxido (100%) respectivamente se puede observar que el 75% de enlaces carbono-plomo están en el rango de la distancia teórica para el enlace covalente, lo que indica que la mayor parte de carbonos tienen un tipo de interacción covalente con el plomo lo que significa que están fuertemente enlazados, esto dificulta la restauración del GO para seguir descontaminando. En la Figuras 32-3 que corresponde al GO funcionalizado con grupos epóxido se puede observar que en el 100% de los casos el carbono está alejado de la distancia teórica de enlace covalente lo cual significa que el plomo esta débilmente unido al GO mediante las interacciones de Van der Waals, por consiguiente es posible restaurar la configuración de GO para luego seguir descontaminando.

## CONCLUSIONES

La simulación realizada en el presente trabajo usa el método computacional SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) el cual implementa la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), junto con la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) y el funcional de correlación e intercambio definido por Perdew-Burke-Erzenhof (PBE), ha dado resultados satisfactorios demostrando que el óxido de grafeno tiene la capacidad de remover plomo elemental y lo hace mediante interacciones de tipo covalente y de Van der Waals.

La elección de las celdas unitarias de 8 átomos de carbono para el GP y GO ha permitido investigar y comparar una variedad de diferentes configuraciones de estructura y ensayar la interacción del plomo con las estructuras más estables de óxido de grafeno.

La distancia carbono-carbono en las estructuras de óxido de grafeno se ve afectada en diferentes magnitudes debido al tipo de grupo funcional y al porcentaje de oxidación.

Los valores de energía de estado fundamental determinan que las estructuras de óxido de grafeno más estables (mínima energía) son: el óxido de grafeno con grupos funcionales hidroxil (100%) con -4827.90 eV, el óxido de grafeno con grupos funcionales hidroxil-epóxido (100%) con -3890.91 eV y el óxido de grafeno con grupos funcionales epóxido (100%) con -2955.90 eV.

La estructura más estable al interaccionar con plomo es el óxido de grafeno con grupos hidroxil (100%), con una estabilidad media se tiene al óxido de grafeno con grupos funcionales epóxido (100%), y la menos estable es el óxido de grafeno con grupos hidroxil-epóxido (100%).

El óxido de grafeno con grupos hidroxil (100%) y el óxido de grafeno con grupos hidroxil-epóxido (100%) presentan un 75% enlaces de tipo covalente y un 25% de interacciones de tipo Van der Waals, de manera que el plomo se encuentra fuertemente unido al óxido de grafeno lo cual dificulta la restauración de las estructuras originales para reiniciar el proceso de descontaminación, para el óxido de grafeno con grupos epóxido (100%) se demuestra que el 100% de enlaces poseen una interacción de Van der Waals, lo que permite a la estructura ser restaurada más fácilmente para volver a descontaminar.

## RECOMENDACIONES

Recordemos que los resultados de este trabajo se centran únicamente en el estudio de la celda unitaria de 8 átomos de carbono para el grafeno y óxido de grafeno y que la interacción se realiza únicamente con plomo elemental, si se desea estudiar este tema a mayor profundidad se recomienda usar una celda unitaria de mayor tamaño junto con los diferentes compuestos que puede formar el plomo, y así se puede obtener información más detallada del proceso de adsorción.

Los resultados de la interacción del óxido de grafeno con plomo elemental podría ser la base para futuras investigaciones experimentales afines en las cuales se puede comparar los resultados teóricos obtenidos en este trabajo con los resultados de los diferentes tipos de caracterizaciones experimentales como por ejemplo la espectroscopia Raman u otro tipo de técnicas.

Hay mucho por investigar y descubrir en el grafeno y el óxido de grafeno por lo que se recomienda que en la ESPOCH se forme un grupo de investigación para el estudio de estas estructuras tanto a nivel teórico-computacional como a nivel experimental.

Para realizar cálculos teórico-computacionales se recomienda el uso del software libre SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), ya que este software permite realizar cálculos de estructura electrónica sin necesidad de ajuste a ningún dato experimental, además emplea algoritmos eficientes que hacen que el costo computacional sea intermedio debido a que el tiempo de cálculo escala linealmente con el número de átomos del sistema, permitiendo la simulación de sistemas de gran tamaño (del orden de miles de átomos) y la calidad de los resultados que se obtienen ha permitido que se realicen publicaciones en revistas internacionales indexadas.

Es bien conocido que gran parte de la información científica se encuentra escrita en inglés por lo que se recomienda que en la ESPOCH se incentive el aprendizaje y el uso de este idioma a través de tareas, lectura de artículos científicos, etc., de modo que se logre experticia y comprensión en la lectura de documentos científicos interesantes, los cuales se encuentran únicamente disponibles en inglés.

## **BIBLIOGRAFÍA**

**ALLEN M. et. al.** "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene". *Chemical Review*, nº 110 (2010), (United States of America) pp. 132, 133.

**ARTACHO E. et al.** "The SIESTA Method for ab Initio Order-N Materials Simulation". *Journal of Physics*, nº 11 (2002), (United Kingdom) pp. 2745-2750.

**ALLEN, M.** "Introduccion to Molecular Dinamics Simulation". *John Von Neuman Institute for Computing*, nº 23 (2004), (India) pp. 1, 4.

**ARTILES M. et. al.** "Graphene Based Hibrid Materials and Devices for Biosensing". *Advanced Drug Delivery Reviews*, nº 63 (2011), (United States of America) pp. 1352, 1353.

**BOUKHVALOV D. KATSNELSON M.** "Modeling of Graphite Oxide". *Journal of American Chemical Society*, nº 135 (2008), (Netherlands) p. 10697.

**CAR R. et. al.** "Graphene Oxide and its Reduction: Modeling and Experimental Progress". *The Royal Society of Chemistry*, nº 22 (2011), (United Kingdom) pp. 2664, 2665.

**COELLO D. GÓMEZ C.** "Removal of Acridine Orange from Water by Graphene Oxide". *American Institute of Physics*, nº 39 (2015), (United States of America) p. 38.

**DREYER D. et. al.** "The chemistry of Graphene Oxide". *The Royal Society of Chemistry*, nº 39 (2010), (United States of America) pp. 228-235.

**FELLER, D.** "The Role of Database Support of Computational Chemistry Calculations". *Journal of computational chemistry*, nº 110 (2005), (United States of America) pp. 1571, 1572.

**FENGLIAN F. et. al.** "Removal of Heavy Metals Ions from Wastewaters: A Review". *Journal of Environmental Managment*, nº 92 (2011), (China) pp. 407, 409, 410.

**FORESMAN, J.** "Exploring Chemistry with Electronic Estructure". *Gaussian*, nº 4 (1995), (United States of America) p. 5.

**GEIM A. NOVOSELOV K.** "The Rise of Graphene". *Nature Materials*, n° 6 (2007), (United Kingdom) p. 183.

**GERLINGS P. et. al.** "Conceptual Density Functional Theory". *Chemistry Review*, n° 103 (2003), (United States of America) pp. 1773-1777, 1799.

**HUI LI Y. et. al.** "Lead Adsorption on Carbon Nanotubes". *Chemical Physics*, n° 357 (2002), (United States of America) p. 263.

**KAHOE. R.** "The Metabolism of lead in man in health and disease". *JR. institute of Public Health*, n° 15 (1961), (United States of America) p. 129.

**KOHN W. SHAM J.** "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Physical Review*, n° 140 (1965), (United States of America) pp. 1133-1135.

**KOHN W. et. al.** "Density Functional Theory of Electronic Structure". *Physics chemistry*, n° 100 (1996), (United States of America) pp. 12974-12977.

**LAHAYE E. et. al.** "Density Functional Theory Study of Graphite Oxide for Different Oxidation Levels". *The American Physical Society*, n° 79 (2009), (United States of America) pp. 1-3.

**LAMBERTI V. et. al.** "A Hands-On Introduction to Molecular Dynamics". *Journal of Chemical Education*, n° 79 (2002), (United States of America) p. 601.

**LOH K.P. et. al.** "The Chemistry of Graphene". *Journal of Materials Chemistry*, n° 20 (2010), (United Kingdom) pp. 2277-2284.

**MADADRANG C. et. al.** "Adsorption Behavior of EDTA- Graphene Oxide Pb(II) Removal". *Applied Materials and Interfaces*, n° 75 (2012), (United States of America) p. 1186.

**MAO S. et. al.** "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory". *Physical Review Letters*, n° 70 (2005), (United States of America) pp. 2471.

**MAO S. et. al.** "Graphene Oxide and its Reduction: Modeling and Experimental Progress". *The Royal Society of Chemistry*, n° 27 (2012), (United States of America) pp. 2643-2646.



**NAKADA K. ISHII K.** "DFT Calculation for Adatom Adsorption on Graphene". *In Tech*, nº 5 (2011), (United States of America) pp. 5, 14.

**ORIO M. et. al.** "Density Funcional Theory". *Photosynth Res*, nº 102 (2009), (United States of America) pp. 443-446.

**PARR R. YANG W.** "Density Funcional Theory of Electronic Structure of Molecules". *Physics Chemistry*, nº 246 (1995), (United States of America) pp. 701-703.

**PERDEW J. SCHMIDT K.** "Jacob's Ladder of Density Funcional Aproximation for Exchange-Correlation Energy". *American Institute of Physics*, nº 79 (2001), (United States of America) pp. 1, 5.

**PERDEW J. et. al.** "Generalized Gradient Aproximation Made Simple". *Physical Review Letters*, nº 21 (1996), (United States of America) p. 3865.

**PYYKKO P.** "Refitted Tetrahedral Covalent Radii for Solids". *Physical*, nº 93 (2011), (United States of America) p. 24115.

**SCHAMAKER V. STEVENSON P.** "Some Revisions of the Covalent Radii and the Additive Rule for the Lengths of partial Ionic Single Covalent Bonds". *Chemestry Review*, nº 6 (1941), (United States of America) p. 37.

**STAFIEJ A. et. al.** "Adsorcion of Heavy Metal Ions with Carbon Nanotubes". *Separation Purification Technology*, nº 58 (2007), (Poland) pp. 49.

**STANAE, A.** "Quantum Computing". *Progress in Physics*, nº 54 (1998), (United States of America) pp. 120, 142, 143.

**SUN P. et. al.** "Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes". *American Chemical Society*, nº 65 (2012), (United States of America) p. 428.

**VOLESKY B. et. al.** "Biosorption of Heavy Metals". *American chemical society*, nº 39 (1995), (United States of America) pp. 235-237.

**WANG L. et. al.** "Graphene Oxide as an Ideal Substrate for Hidrogen Storage". *American Chemical Society Nano*, nº 10 (2009), (China) p. 2995.

**WEI G. et. al.** "Engineered Graphite Oxide Materials for Application in Water Purification". *Applied materials and Interfaces*, n° 3 (2011), (United States of America) p. 1821.

**WU S. et. al.** "Average DOS in Disorder Graphene Systems". *Physical review*, n° 111 (2008), (United States of America) pp. 195416-194518.

**ZHANG N. et. al.** "Fabrication of Highly Porous Biodegradable Monoliths". *Carbon*, n° 72 (2010), (United States of America) pp. 49, 827.

**ZHAO G. et. al.** "Few Layered Gragene Oxide Nanosheetas Superior Sorbents for Heavy Metal ion Pollution Management". *Enviroment Sciencie Technology*, n° 6 (2011), (United States of America) pp. 1454.

**ZHU Y.** "Graphene and Graphene Oxide: Syntesis, Properties, and Applicationes". *Advanced Materials*, n° 27 (2010), (United States of America) pp. 3906-3912.

## ANEXOS

### ANEXO A: SOFTWARE SIESTA; CONCEPTOS IMPORTANTES

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) es un método y su implementación en un programa de computador que permite realizar cálculos de estructura electrónica, dinámica molecular, ab-initio de moléculas y sólidos. Además está implementado de tal manera que el coste computacional escala linealmente con el número de átomos del sistema y, por tanto, es muy adecuado para la simulación de sistemas grandes (ARTACHO E. et al., 2002. p. 2750). Sus principales características son:

- Usa el estándar autoconsistente de Kohn-sham en la aproximación de densidad local LDA o el gradiente generalizado GGA.
- Usa pseudopotenciales norm-conservativos, en su forma completamente no local.
- Usa orbitales atómicos como únicos basis set.
- Simulaciones con varios cientos de átomos

Parámetros a variar dentro de siesta para el desarrollo de este trabajo, se utiliza la misma nomenclatura del software.

**XC Funcional.-** Tipo de funcional de correlación e intercambio puede ser LDA o GGA.

**Basis Set.-** SIESTA puede abastecerse de ciertos *basis set* para trabajar bajo ciertas limitaciones en el caso del que el usuario no tenga sus propias basis set siesta genera *basis set* por defecto.

**Basis Zize.-** Define el tamaño de las *Basis set* estas pueden ser:

- SZ, conjunto de bases simple Z
- DZ, conjunto de bases doble Z
- SZP, conjunto de bases simple Z más la polarización.
- DZP, conjunto de bases doble Z más polarización.

**Convergence Tolerance.-** Tolerancia de la matriz densidad, cuando el valor logrado es menor a la tolerancia la autoconsistencia ha sido lograda.

**Energy Shift.-** Es el cambio de energía de excitación de los orbitales. La unidad está dada en Rydbergs.

**Max Force Tol.-** Máxima tolerancia de fuerza en la optimización coordinada el cálculo se detiene cuando la máxima fuerza atómica es más pequeña que el valor dado. Unidad eV/Å.

**Max SCF Interaction.-** Máxima interacción de campo autoconsistente por intervalo de tiempo.

**Mesh Cutoff.-** Define el corte de la onda plana para la red. Unidad Ry.

**Net Charge.-** Es usado únicamente con propósitos de generación de basis sets, especifica las cargas netas del sistema.

**Number Pulay.-** Controla el acelerador de convergencia de la ecuación de Pulay.

## ANEXO B: ARCHIVO DE ENTRADA CON LOS PARAMETROS UTILIZADOS

```
NumberOfAtoms 18
SpinPolarized yes
#FixSpin .true.
#TotalSpin
NumberOfSpecies 3

XC.functional GGA
XC.authors PBE

MD.TypeOfRun          cg
MD.NumCGsteps         100
MD.MaxCGDispl         0.1  Ang
MD.MaxForceTol        0.04 eV/Ang

%block ChemicalSpeciesLabel
1  6  c
2  8  o
3  1  h
%endblock ChemicalSpeciesLabel

PAO.BasisSize dzp
PAO.EnergyShift 0.02 Ry

MeshCutoff          400 Ry
MaxSCFIterations    250
DM.NumberPulay      3
DM.Tolerance        0.001
WriteDenchar        .true.

%block ProjectedDensityOfStates
-10.0 10.0 0.200 500 eV
%endblock ProjectedDensityOfStates
NetCharge 0.00

%block BandLines
1  1.000  1.000  1.000  L
20 0.00   0.00   0.00  \Gamma
25 2.00   0.000  0.00  X
30 2.00   2.00   2.00  \Gamma
%endblock BandLines

LongOutput .true.
WriteCoorXmol .true.
LatticeConstant 1 Ang
%block LatticeVectors
15.45267141 0.0 0.0
0.0 10.45951214 0.0
0.0 0.0 11.50527662
%endblock LatticeVectors
```

```

#UseSaveData .true.
%block kgrid_Monkhorst_Pack
1 0 0 0.0
  0 1 0 0.0
  0 0 1 0.0

%endblock kgrid_Monkhorst_Pack
WriteMDXmol .true.
AtomicCoordinatesFormat Ang
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
  0.71000000  1.22975607  0.00000000  1
  0.71000000 -1.22975607  0.00000000  1
 -0.71000000  1.22975607  0.00000000  1
 -0.71000000 -1.22975607  0.00000000  1
 -0.00000198 -1.22975607  1.24129079  2
 -0.00000198  1.22975607  1.24129079  2
  2.82140000  0.00000000  0.00000000  1
  1.42000000  0.00000000  0.00000000  1
 -2.82140000  0.00000000  0.00000000  1
 -1.42000000  0.00000000  0.00000000  1
  2.82140000  0.00277267  1.42999731  2
  3.72633576  0.00374633  1.75045061  3
  1.42000000 -0.06803013 -1.42838087  2
  2.31503952  0.05003938 -1.75482205  3
 -1.42000000  0.02706926 -1.42974377  2
 -2.32490198  0.02531003 -1.75028910  3
 -2.82140000 -0.00002764  1.43000000  2
 -3.72633565 -0.00060254  1.75045457  3
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

```

## ANEXO C: EJEMPLO ARCHIVO DE SALIDA, INTERACCIÓN CON PLOMO

### a) Optimización Geométrica del Óxido de (GO-Hidroxil 100%)/Plomo.

%Optimizacion "z" positivo

%Estructura: Pb/Gr[8]C-OH

etotal: -4802.2791 eV

Coordenadas

C	-3.0352547653E+00	1.6330198574E-01	2.3512097984E-01
O	-6.3268295294E-01	9.1765892942E-01	6.4018394991E-01
H	6.8349694568E-01	1.1408309133E+00	1.1714399042E-01
C	1.4456058910E+00	-2.7372498110E-01	2.1038798325E-01
C	2.8245257856E+00	2.3320098205E-01	-2.4850002962E-03
C	5.9009395626E-01	-1.0863199192E+00	-7.2787194719E-01
C	-7.8528693877E-01	-1.2082499100E+00	-2.3894698398E-01
C	-1.6082958780E+00	1.1283699066E-01	-2.8324297933E-01
C	-1.0100749240E+00	-1.9821728476E+00	8.4952693518E-01
C	-3.1352007611E+00	-5.8149095304E-01	1.3223888989E+00
O	-8.4438093554E-01	6.8541794891E-01	1.9548378496E+00
H	-1.6466798738E+00	5.7920195469E-01	-1.6033078748E+00
O	7.7066896343E-01	-9.3294992820E-01	-2.0604618427E+00
H	7.0912694526E-01	1.6558618710E+00	-1.1817689088E+00
O	3.0127537694E+00	3.7566696975E-01	-1.3400148974E+00
H	1.3533018968E+00	-7.8727494112E-01	1.5397928829E+00
O	3.2107996468E-02	6.8350694713E-01	2.3992328153E+00
H	-4.0549486916E+00	-5.3902995904E-01	1.6534498760E+00
O	-1.3866098661E-01	-2.3147708464E+00	1.1678449123E+00
H	-2.5752888026E+00	8.9521593132E-01	-1.6965378973E+00
O	1.5924488780E+00	-3.9783196989E-01	-2.1891438331E+00
H	1.0860969186E+00	2.5538098066E+00	-1.1320389144E+00
O	3.8804247041E+00	7.8333094105E-01	-1.5083348854E+00
H	2.2610688267E+00	-6.3428395212E-01	1.8889268545E+00
Pb	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	1.2700253006E+00

-----  
%Optimizacion "z" negativo

%Estructura: Pb/Gr[8]C-OH

etotal: -4802.2682 eV eV

Coordenadas

C	-3.0352547653E+00	1.6330198574E-01	2.3512097984E-01
O	-6.3268295294E-01	9.1765892942E-01	6.4018394991E-01
H	6.8349694568E-01	1.1408309133E+00	1.1714399042E-01
C	1.4456058910E+00	-2.7372498110E-01	2.1038798325E-01
C	2.8245257856E+00	2.3320098205E-01	-2.4850002962E-03
C	5.9009395626E-01	-1.0863199192E+00	-7.2787194719E-01
C	-7.8528693877E-01	-1.2082499100E+00	-2.3894698398E-01
C	-1.6082958780E+00	1.1283699066E-01	-2.8324297933E-01
C	-1.0100749240E+00	-1.9821728476E+00	8.4952693518E-01
C	-3.1352007611E+00	-5.8149095304E-01	1.3223888989E+00
O	-8.4438093554E-01	6.8541794891E-01	1.9548378496E+00
H	-1.6466798738E+00	5.7920195469E-01	-1.6033078748E+00
O	7.7066896343E-01	-9.3294992820E-01	-2.0604618427E+00
H	7.0912694526E-01	1.6558618710E+00	-1.1817689088E+00
O	3.0127537694E+00	3.7566696975E-01	-1.3400148974E+00
H	1.3533018968E+00	-7.8727494112E-01	1.5397928829E+00

O	3.2107996468E-02	6.8350694713E-01	2.3992328153E+00
H	-4.0549486916E+00	-5.3902995904E-01	1.6534498760E+00
O	-1.3866098661E-01	-2.3147708464E+00	1.1678449123E+00
H	-2.5752888026E+00	8.9521593132E-01	-1.6965378973E+00
O	1.5924488780E+00	-3.9783196989E-01	-2.1891438331E+00
H	1.0860969186E+00	2.5538098066E+00	-1.1320389144E+00
O	3.8804247041E+00	7.8333094105E-01	-1.5083348854E+00
H	2.2610688267E+00	-6.3428395212E-01	1.8889268545E+00
Pb	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	1.2700253006E+00

**b) Optimización Geométrica del Óxido de (GO-Epóxido 100%)/Plomo.**

```
%Optimizacion "z" positivo
%Estructura: Pb/Gr[4]C-O-C
etotal: -1516.4909626241 eV
Coordenadas
```

C	8.7702867159E-01	-1.9557331275E-02	-5.4851863556E-02
C	1.6883642262E+00	-1.9909763296E-02	-3.2039563271E-02
C	3.8897752812E-01	5.7532040282E-01	2.3986015334E-02
C	3.8397098255E-01	-6.1197121629E-01	3.4491770456E-02
C	-8.7418116903E-01	-2.7183833205E-03	-5.7271790931E-02
C	-1.6849325120E+00	2.4072271219E-03	-2.8427928823E-02
C	-3.7947033039E-01	5.8808786134E-01	1.9105943116E-02
C	-3.8601784000E-01	-5.9460573701E-01	3.5026768614E-02
O	-1.3803836199E+00	-5.8209492945E-03	-6.4846274742E-01
O	-8.1096407216E-03	-6.3470996094E-01	6.8004986418E-01
O	8.3816378069E-03	6.3256679325E-01	6.6659712118E-01
O	1.3803968494E+00	-2.9607993998E-02	-6.5039053999E-01
Pb	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	2.7458860429E+00

```
-----
%Optimizacion "z" negativo
%Estructura: Pb/Gr[4]C-O-C
etotal: -1515.2644640738 eV
Coordenadas
```

C	8.7702867159E-01	-1.9557331275E-02	-5.4851863556E-02
C	1.6883642262E+00	-1.9909763296E-02	-3.2039563271E-02
C	3.8897752812E-01	5.7532040282E-01	2.3986015334E-02
C	3.8397098255E-01	-6.1197121629E-01	3.4491770456E-02
C	-8.7418116903E-01	-2.7183833205E-03	-5.7271790931E-02
C	-1.6849325120E+00	2.4072271219E-03	-2.8427928823E-02
C	-3.7947033039E-01	5.8808786134E-01	1.9105943116E-02
C	-3.8601784000E-01	-5.9460573701E-01	3.5026768614E-02
O	-1.3803836199E+00	-5.8209492945E-03	-6.4846274742E-01
O	-8.1096407216E-03	-6.3470996094E-01	6.8004986418E-01
O	8.3816378069E-03	6.3256679325E-01	6.6659712118E-01
O	1.3803968494E+00	-2.9607993998E-02	-6.5039053999E-01
Pb	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	-2.8431676948E+00

**c) Optimización Geométrica del Óxido de (GO-Hidroxil-Epóxido 100%)/Plomo.**

```
%Optimizacion "z" positivo
%Estructura: Pb/Gr[2]C-O-C[4]OH
etotal: -153.5522343373 eV
Coordenadas
```

C	8.1436999998E-01	1.3376000000E+00	-2.8646500000E-01
C	5.6244000001E-01	-9.9598600001E-01	-1.1340000000E-02



C	-5.6801299999E-01	1.0018330000E+00	-4.7842000000E-02
C	-8.0480500001E-01	-1.3299430000E+00	-3.1828300000E-01
C	2.8725310000E+00	1.3606200000E-01	4.4894800000E-01
C	1.6293630000E+00	-4.2928000000E-02	-3.9309700000E-01
C	-2.8504180000E+00	-1.6461800000E-01	4.4209700000E-01
C	-1.6236170000E+00	3.1655000000E-02	-4.3446900000E-01
O	1.4096100000E-01	-1.2591490000E+00	1.1752750000E+00
O	-1.9479100000E-01	1.2816880000E+00	1.1513040000E+00
O	2.5742310000E+00	-2.4480500000E-01	1.6784940000E+00
O	1.9652110000E+00	-1.5457400000E-01	-1.7479440000E+00
O	-2.0104100000E+00	1.3918200000E-01	-1.7758620000E+00
O	-2.5193190000E+00	2.0374600000E-01	1.6655680000E+00
H	3.3554500000E+00	-1.2992500000E-01	2.2579990000E+00
H	2.8645150000E+00	2.3906100000E-01	-1.7906600000E+00
H	-2.9243550000E+00	-2.2870200000E-01	-1.7857300000E+00
H	-3.2816120000E+00	7.8659000002E-02	2.2669890000E+00
Pb	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	1.2515316258E+00

-----  
 %Optimizacion "z" negativo  
 %Estructura: Pb/Gr[2]C-O-C[4]OH  
 etotal: -153.5522343387 eV

#### Coordenadas

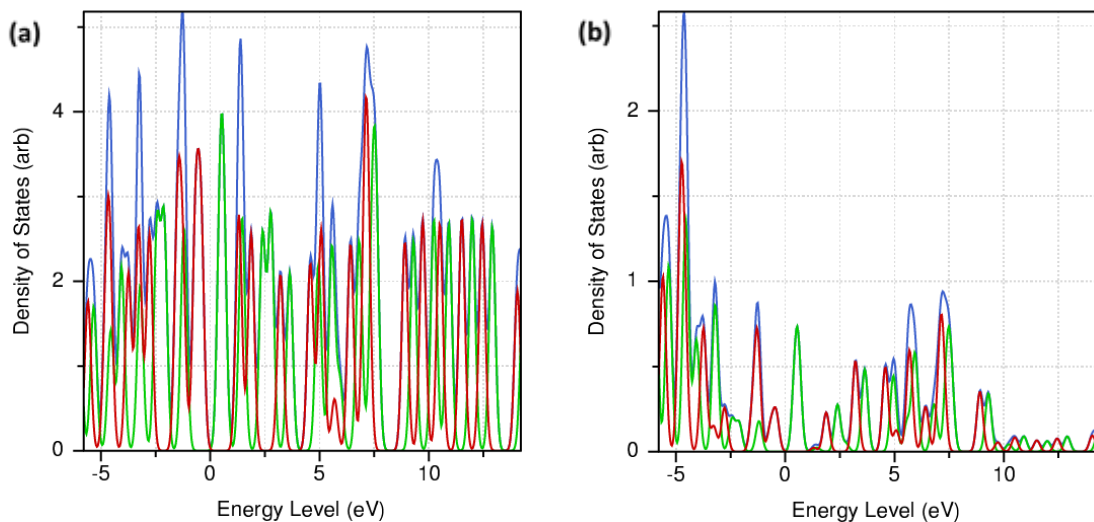
C	8.1436999998E-01	1.3376000000E+00	-2.8646500000E-01
C	5.6244000001E-01	-9.9598600001E-01	-1.1340000000E-02
C	-5.6801299999E-01	1.0018330000E+00	-4.7842000000E-02
C	-8.0480500001E-01	-1.3299430000E+00	-3.1828300000E-01
C	2.8725310000E+00	1.3606200000E-01	4.4894800000E-01
C	1.6293630000E+00	-4.2928000000E-02	-3.9309700000E-01
C	-2.8504180000E+00	-1.6461800000E-01	4.4209700000E-01
C	-1.6236170000E+00	3.1655000000E-02	-4.3446900000E-01
O	1.4096100000E-01	-1.2591490000E+00	1.1752750000E+00
O	-1.9479100000E-01	1.2816880000E+00	1.1513040000E+00
O	2.5742310000E+00	-2.4480500000E-01	1.6784940000E+00
O	1.9652110000E+00	-1.5457400000E-01	-1.7479440000E+00
O	-2.0104100000E+00	1.3918200000E-01	-1.7758620000E+00
O	-2.5193190000E+00	2.0374600000E-01	1.6655680000E+00
H	3.3554500000E+00	-1.2992500000E-01	2.2579990000E+00
H	2.8645150000E+00	2.3906100000E-01	-1.7906600000E+00
H	-2.9243550000E+00	-2.2870200000E-01	-1.7857300000E+00
H	-3.2816120000E+00	7.8659000002E-02	2.2669890000E+00
Pb	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	-1.2515316258E+00

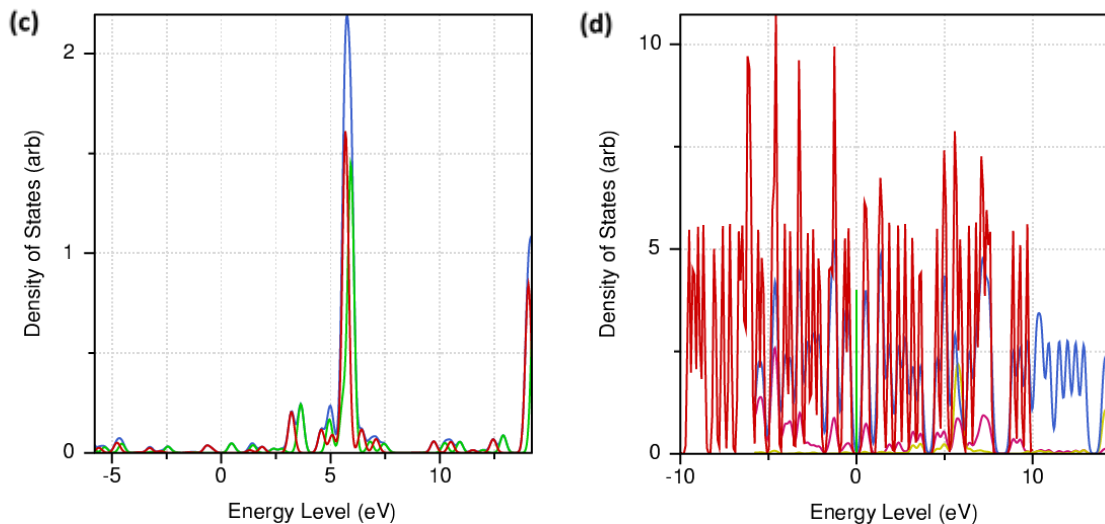
## ANEXO D: DENSIDAD DE ESTADOS

La densidad de estados (*Density of States, DOS*) de un sistema especifica el número de estados permitidos por intervalo de energía que esté disponible para ser ocupado por los electrones. Una DOS alta en un específico nivel de energía significa que hay muchos estados disponibles para ser ocupados, una DOS cero significa que no hay estados que pueden ser ocupados en ese nivel de energía. A parte de darnos una mejor comprensión de nuestro sistema el resultado de la DOS es importante ya que permitiría estimar la ocupación de estados, determinar si un elemento conductor, semiconductor o aislante, y tasas de absorción y emisión de luz (TUSEYA, A. et. al, 1982, p.481).

Un concepto importante relacionado con la densidad de estados: la Energía de Fermi es la energía más alta de un estado el cual es ocupado por los electrones al cero absoluto, la densidad de estados se estudia tomando como base la energía de fermi y se observa que ocurre en sus alrededores (TUSEYA, A. et. al, 1982, p.482).

La densidad de estados resultantes luego de realizar la optimización geométrica son mostradas a continuación, la Figura 1-D muestra como la densidad de estados total es obtenida a partir de la contribución de las densidades de cada especie química.



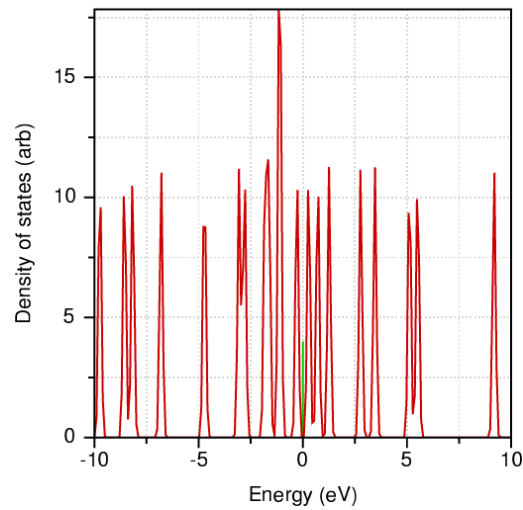


**Figura 1-D.-** Ejemplo de la construcción de la DOS a) DOS del carbono, b) DOS del oxígeno c) DOS del hidrógeno. En las figuras a, b y c se muestra el espín hacia arriba (líneas rojas), el espín hacia abajo (líneas verdes) y la contribución del espín hacia arriba y abajo (líneas azules). La figura d) muestra la densidad total (líneas rojas) y la DOS proyectada del Carbono (línea azul), Oxígeno (línea rosa) e Hidrógeno (línea amarilla) además la referencia para la energía de fermi (línea verde).

Realizado por: Diego Haro, 2015

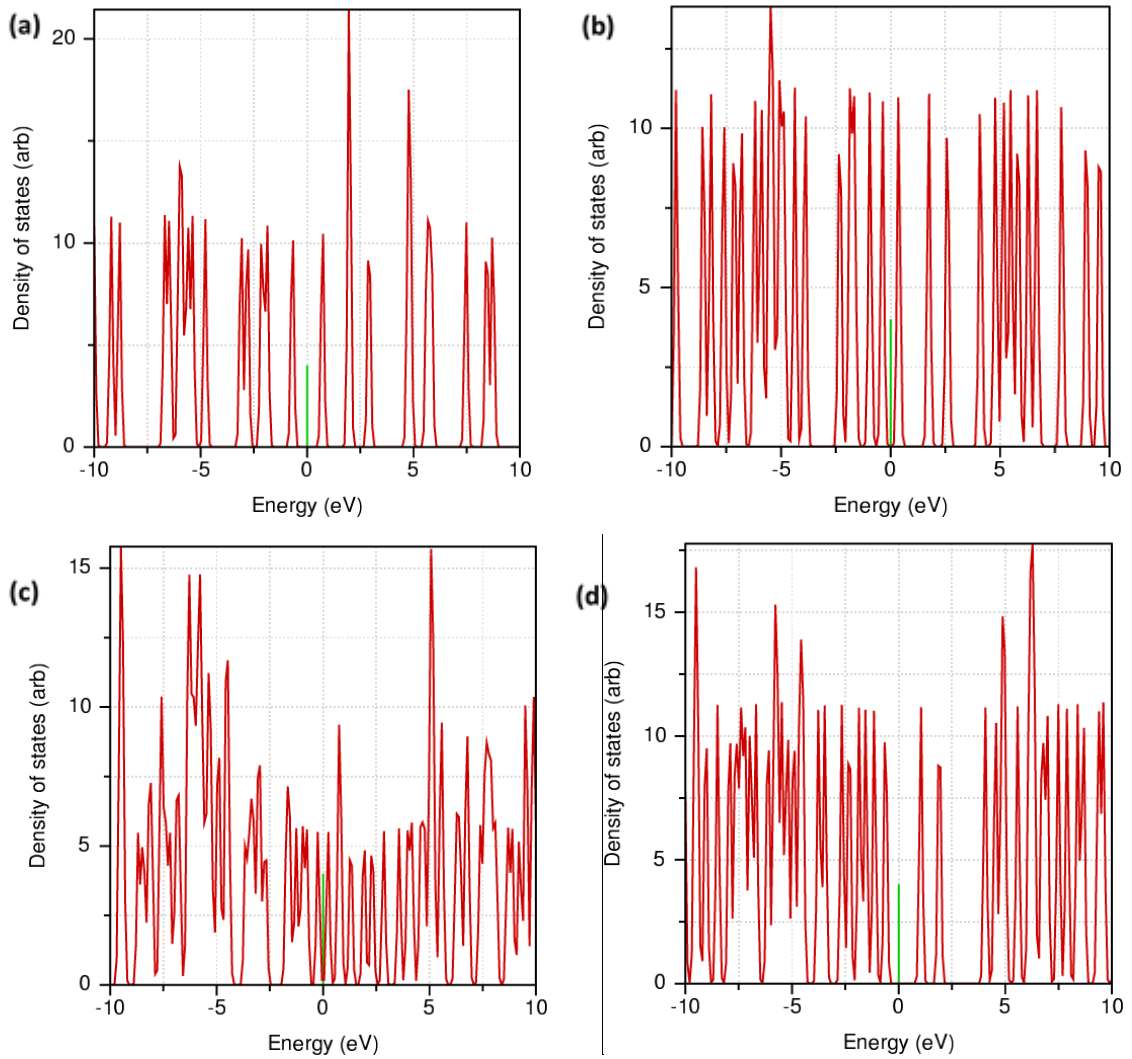
En base al reporte de (WU S. et. al., 2008, p.194516) acerca de la densidad de estados y nuestros resultados tenemos que: en la Figura 1a-D se observa que la DOS para el carbono uniformemente distribuida sin grandes distancias entre picos lo que nos da una idea de su capacidad para conducir la electricidad al igual que lo hace un semiconductor, en la Figura 1b-D se observa que los picos de la DOS para el oxígeno se encuentran hacia la izquierda con valores negativos lo que prueba que los electrones en el átomo de oxígeno se encuentran fuertemente unidos al núcleo por consiguiente su electronegatividad y su carácter de material aislante, en la Figura 1c-D se observa la DOS para el hidrógeno, esta vez en los picos de la densidad de estados se encuentran hacia la derecha con valores positivos, lo que prueba que los electrones pasan más tiempo alejados del núcleo y permite al átomo de hidrógeno comportarse únicamente como un protón con carga positiva y también se muestra el carácter aislante. Lo anteriormente mencionado es de esperarse de acuerdo con la naturaleza de cada elemento. Para la construcción de la DOS total se toman las contribuciones de las densidades correspondientes a cada elemento y adicionan, véase Figura 1d-D.

A continuación mostramos la densidad de estados total para cada una de las estructuras estudiadas véase Figuras 2-D – 5-D.



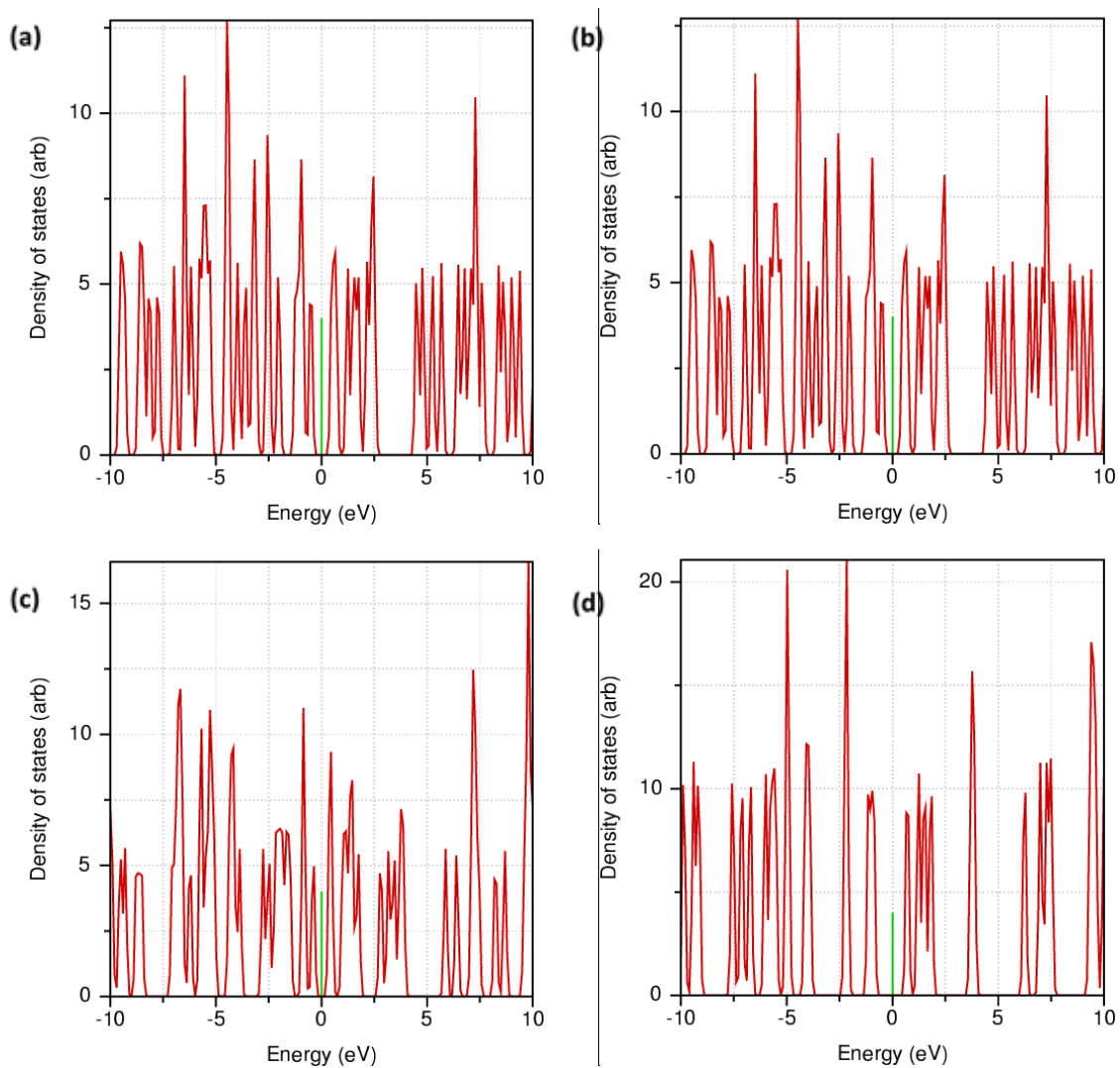
**Figura 2-D.-** DOS total en función de la energía para el grafeno puro.

Realizado por: Diego Haro, 2015



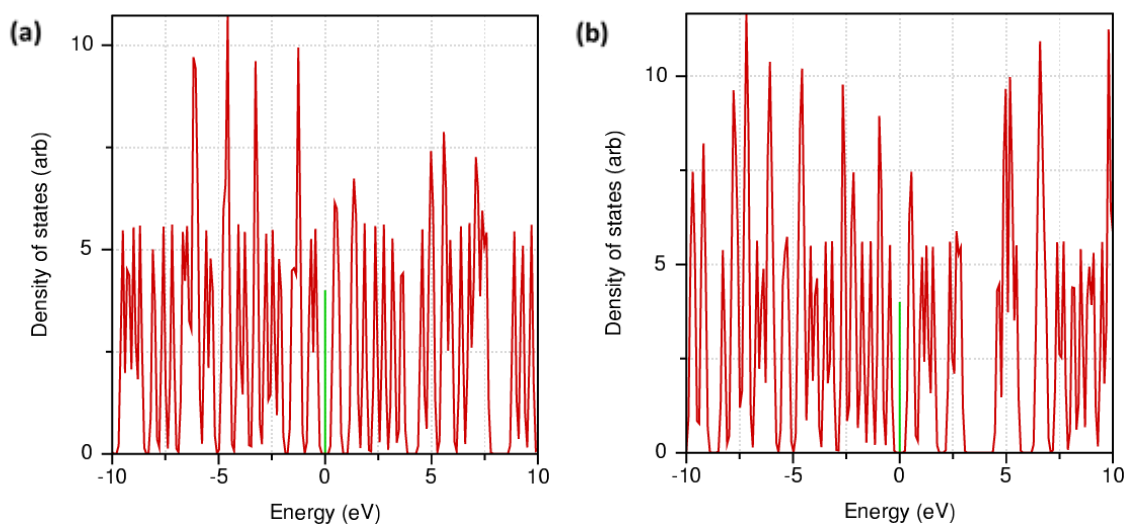
**Figura 3-D.-** DOS total en función de la energía para el GO con grupos funcionales hidroxil a coberturas de: a) 25% b) 50% c) 75% d) 100%.

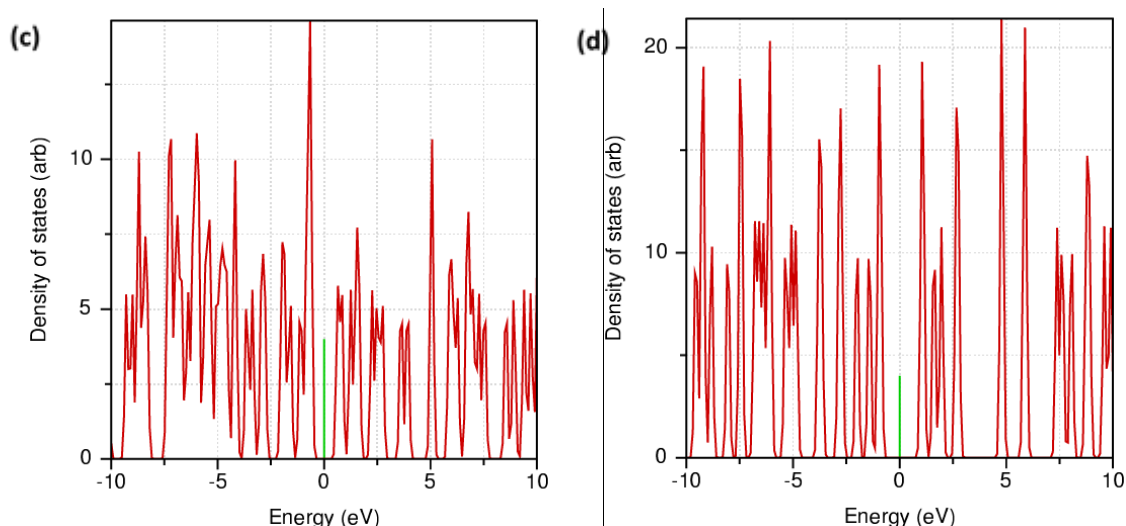
Realizado por: Diego Haro, 2015



**Figura 4-D.-** DOS total en función de la energía para el GO con grupos funcionales epóxido a coberturas de: a) 25% b) 50% c) 75% d) 100%.

Realizado por: Diego Haro, 2015





**Figura 5-D.-** DOS en función de la energía para el GO con grupos funcionales hidroxil-epóxido a coberturas de: a) 37% b) 50% c) 75% d) 100%.

Realizado por: Diego Haro, 2015

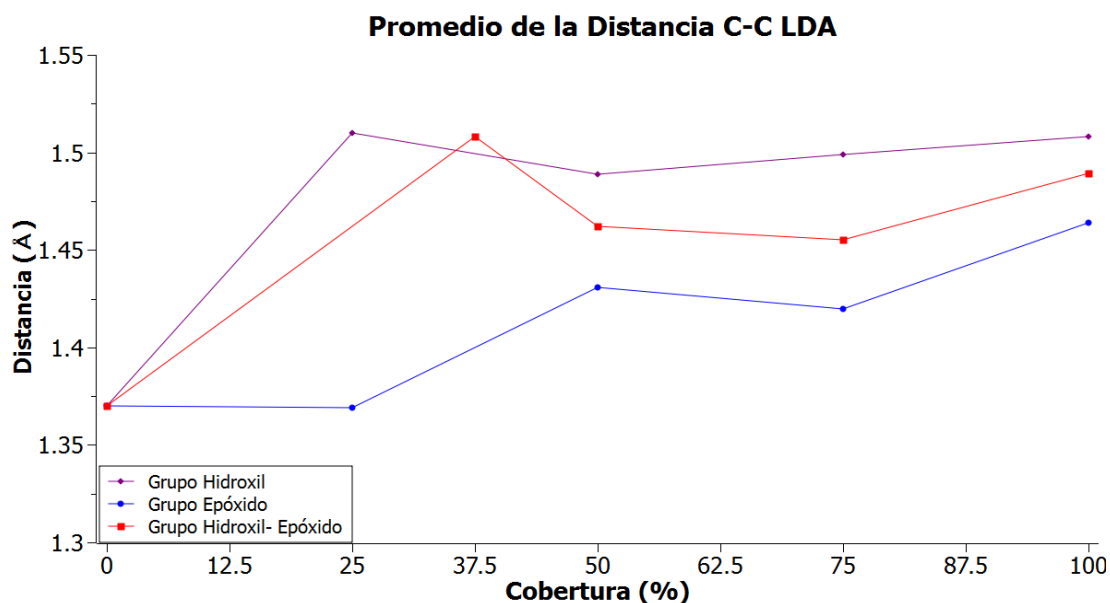
La densidad de estados de las estructuras nos permite hacernos una idea de los espectros de emisión y absorción en el espectro electromagnético lo cual puede ser comprobado mediante el estudio óptico y espectroscópico de los materiales (WU S. et. al., 2008, p.194518).

En todas las estructuras se puede ver que la densidad de estados es cero a nivel de la energía de fermi lo cual está acorde con los reportes teóricos del estudio del grafeno y el GO (CAR R. y otros, 2011).

La densidad de estados que se observa para todas las estructuras son similares a las que presentan los semiconductores, pero de acuerdo a los reportes experimentales y teóricos el grafeno y óxido de grafeno con una cobertura del 25% son conductores a temperatura ambiente (ALLEN M. et. al., 2010, p.135) pero, estas propiedades no se pueden apreciar directamente en la densidad de estados debido a que en el GP y el GO a bajas coberturas presentan electrones libres que se mueven a velocidades relativistas y el método que estamos empleando no los está considerando, en cambio que para altas coberturas estos electrones forman enlaces y ya no se pueden mover libremente, lo que hace que las predicciones del método mejoren. Del mismo modo el aumento de la cobertura le provoca a la red la pérdida la capacidad de conducir la electricidad (WU S. et. al., 2008, p.194517), Lo cual se puede afirmar debido al aumento de la distancia entre los picos de la densidad de estados a medida que se aumentas la cobertura.

## ANEXO E: RESULTADOS DE CALCULOS DE LDA

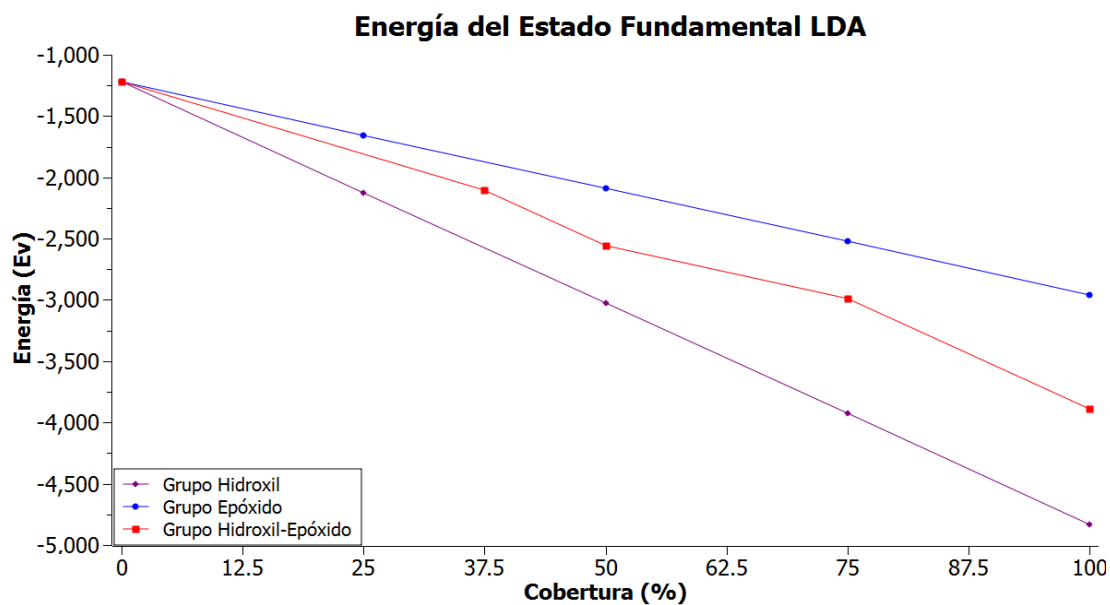
A continuación se muestran las gráficas de los resultados obtenidos a realizar los cálculos con la aproximación de densidad local (LDA) para el GO. Entre los resultados tenemos la energía del estado fundamental Figura 1-E, la energía de formación de los grupos funcionales Figura 2-E y por último el promedio de las distancias carbono-carbono Figura 3-E.



**Figura 1-E.-** Promedio de las distancias de enlace C-C en el GO vs la cobertura con grupos funcionales (LDA).

Realizado por: Diego Haro, 2015

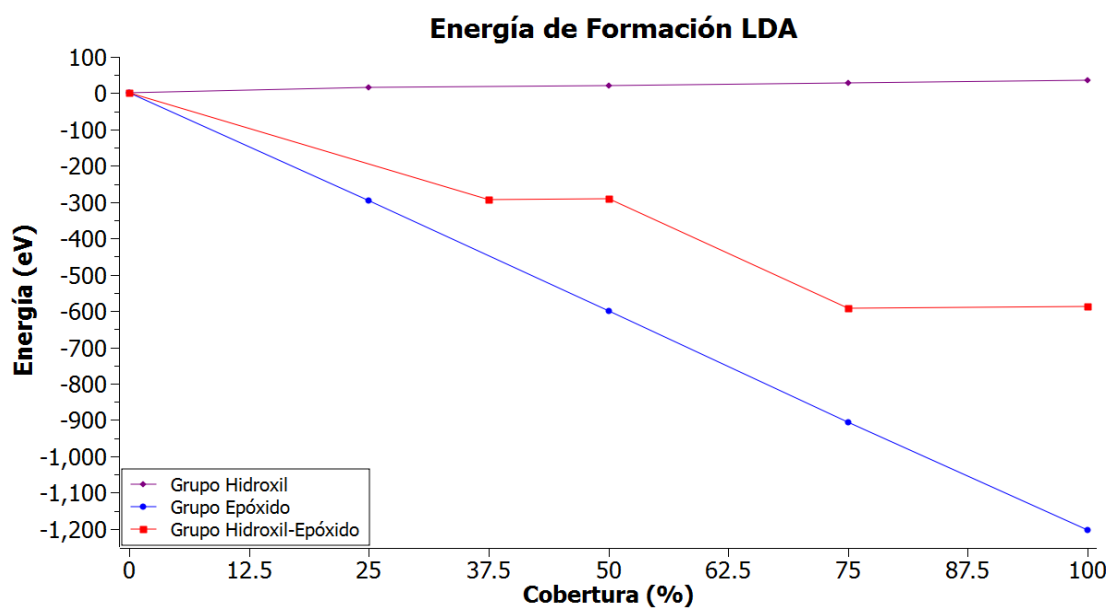
En la Figura 1-E se puede observar que el aumento de la cobertura con grupos funcionales conduce a un aumento en la distancia carbono-carbono, aunque podemos ver que incluso a bajas coberturas la distancia carbono-carbono es muy grande comparando con las otras estructuras. Mientras que en los resultados obtenidos usando PBE se ve una tendencia más lineal.



**Figura 2-E.-** Energía del estado fundamental o basal vs la cobertura con grupos funcionales (LDA).

Realizado por: Diego Haro, 2015

En la Figura 2-E se puede observar resultados muy similares a los obtenidos en los cálculos realizados con el funcional PBE, llevándonos a las mismas conclusiones.



**Figura 3-E.-** Energía de formación del GO vs la cobertura con grupos funcionales (LDA).

Realizado por: Diego Haro, 2015

En la Figura 3-E se puede ver que en este caso la energía de formación es muy parecida a la observada en el caso de los cálculos realizados con PBE. Llevándonos a las mismas conclusiones que tuvimos en la sección resultados.



## ANEXO F: TABLA DE DISTANCIAS DEL PLOMO AL ÓXIGENO Y HIDROGENO

Las tablas de la distancia entre el plomo y los átomos de oxígeno e hidrógeno son mostradas en las Tablas 1-F y 2-F.

**Tabla 1-F.-** Distancia oxígeno-plomo (naranja-enlace covalente, verde-Van der Waals )

Distancia oxígeno-plomo (radio covalente =2.17)						
Óxígeno etiqueta	GO (hidroxil 100%)/plomo		GO (epóxido 100%)/plomo		GO (hid-epo 100%)/plomo	
	Plomo +z	Plomo -z	Plomo +z	Plomo -z	Plomo +z	Plomo -z
1	3,19	4,11	3,6	2,61	2,56	3,86
2	3,36	1,78	1,2	2,8	3,64	2,08
3	2,26	1,77	1,2	2,78	1,27	2,74
4	2,35	1,88	3,6	3,41	1,3	2,73
5	1,28	2,21			3,59	2,92
6	1,76	1,92			3,51	4,86
7	1,81	2,08				
8	4	3,1				

Realizado por: Diego Haro, 2015

La tabla 1-F muestra que el GO con grupos hidroxil al 100% en el eje (z+) 4 de 8 átomos de oxígeno tienen una interacción de tipo covalente con el oxígeno, en el eje (z-) 6 de 8 átomos de oxígeno presentan una interacción de tipo covalente. Para el GO con grupos epóxido 100% en el eje (z+) 2 de 4 átomos de oxígeno tienen interacción de tipo covalente. Sobre el GO con grupos hidroxil-epóxido 100% en el eje (z+) 2 de 6 átomos de oxígeno tienen interacción covalente y 1 de 6 tienen interacción de tipo covalente en el eje (z-).

**Tabla 2-F.-** Distancia hidrógeno-plomo (naranja-enlace covalente, verde-Van der Waals)

Distancia hidrogeno-plomo (radio covalente =1.81)						
Hidrógeno etiqueta	GO (hidroxil 100%)/plomo		GO (epóxido 100%)/plomo		GO (hid-epo 100%)/plomo	
	Plomo (+z)	Plomo (-z)	Plomo (+z)	Plomo (-z)	Plomo (+z)	Plomo (-z)
1	4,11	5,03			3,44	4,81
2	4,03	2,76			4,22	2,98
3	2,32	3,36			4,18	2,92
4	3,83	1,88			3,91	4,86
5	1,32	3,73				
6	3,67	2,78				
7	2,43	3,94				
8	4,84	3,97				

Realizado por: Diego Haro, 2015

En la tabla 2-F se puede observar que solo en el GO con grupos hidroxil al 100% en el eje (z-) existe un átomo de hidrogeno que tiene interacción de tipo covalente, todos los demás interaccionan mediante interacciones de Van der Waals.

ANEXO G: TRABAJO ACEPTADO Y PRESENTADO EN: 12th INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOCIENCIAS AND NANOTECHNOLOGY (NN15)-TESALONICA GRECIA, JULY-2015. EN EL QUE SE MUESTRA PARTE DE LOS RESULTADOS QUE SE PRESENTAN EN ESTA TESIS DE GRADO.

